



Degradace biokompozitů v mořském biotopu

Bakalářská práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

B0715A270008 Strojírenství

Michal Čermák

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Degradace biokompozitů v mořském biotopu

Jméno a příjmení: **Michal Čermák**
Osobní číslo: S19000264
Studijní program: B0715A270008 Strojírenství
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky degradace biopolymerů.
2. Rešerše oblasti degradace biopolymerů v mořském biotopu.
3. Návrh a realizace experimentálního měření degradace biokompozitů, popis biotopu.
4. Vyhodnocení degradace biokompozitů.
5. Závěr.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

grafy, obrázky, tabulky
cca 35 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). Natural fibers, biopolymers and biocomposites. CRC press, 2005.
- [2] EBNEAJJAD, Sina (ed.). Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. William Andrew, 2012.
- [3] CHIELLINI, Emo; SOLARO, Roberto (ed.). Biodegradable polymers and plastics. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] PILLA, Srikanth, ed. Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications. Hoboken: Wiley, 2011.
- [5] GRIFFIN, G. J. L. Chemistry and technology of biodegradable polymers. London: Chapman & Hall, 1994.

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 15. listopadu 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

27. května 2021

Michal Čermák

Degradace biokompozitů v mořském biotopu

Degradation of biocomposites in the sea biotope

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu působení mořského biotopu na mechanické vlastnosti a povrch biopolymeru PLA a biokompozitu PLA s přidaným částicovým plnivem, kávovou sedlinou. Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V teoretické části jsou popsány kompozity, jejich plniva a matrice se zaměřením na částicová plniva a polymerní matrici. V teoretické části je dále popsána kyselina polylactická včetně výroby, vlastností a využití. Experimentální část začíná specifikací materiálových složek, pokračuje popisem výroby biokompozitu a zkušebních těles a popsáním postupu hodnocení mechanických vlastností a struktury. Výsledky jsou vyhodnoceny v závislosti na době expirace v mořském biotopu. V závěrečné části práce je provedena diskuse výsledků a doporučení pro další směřování v této oblasti.

Klíčová slova: polymery, kompozity, biopolymery, biokompozity, kávová sedlina, degradace, mořský biotop

Annotation

This bachelor thesis deals with the study of the influence of the sea biotope on the mechanical properties and surface of the PLA biopolymer and the PLA biocomposite with added particulate filler, coffee grounds. The thesis is divided into theoretical and experimental parts. The theoretical part describes composites, their fillers and matrices focusing on particle fillers and polymer matrix. The theoretical part further describes polylactic acid including production, properties and applications. The experimental part begins with a specification of material components, continues with a description of the production of biocomposite and test specimens and with a description of the procedure for evaluating mechanical properties and structure. The results are evaluated depending on the expiration time in the sea biotope. In the final part of the thesis, is the discussion of the results and recommendations for further researches in this area.

Keywords: polymers, composites, biopolymers, biocomposites, coffee grounds, degradation, sea biotope

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi, FEng. za odbornou pomoc, cenné rady, připomínky a čas strávený s touto prací.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1. Úvod	10
2. Teoretická část	12
2.1. Kompozity	12
2.2. Polymerní matrice	12
2.2.1. Syntetické polymerní matrice, syntetické polymery	13
2.2.2. Biopolymerní matrice, biopolymery	14
2.3. Kyselina polyléčná	15
2.3.1. Výroba PLA	16
2.3.2. Vlastnosti PLA	16
2.3.3. Využití PLA	17
2.4. Plnivo kompozitu	18
2.4.1. Vláknové kompozity	18
2.4.2. Částicové kompozity	19
2.4.3. Káva, kávová sedlina	20
2.5. Biokompozity	21
2.6. Degradace polymerů	22
2.6.1. Degradace PLA	24
2.7. Mořský biotop	25
3. Experimentální část	26
3.1. Charakteristika biokompozitního materiálu	26
3.1.1. Charakteristika matrice	26
3.1.2. Charakteristika plniva	26
3.2. Charakteristika mořského biotopu	27
3.3. Kompaundace a granulace biokompozitu	28
3.4. Vstřikování zkušebních těles	29

3.5.	Stanovení vlastností biokompozitu	30
3.5.1.	Obsah vlhkosti před experimentem	30
3.5.2.	Měření tahových vlastností	31
3.5.3.	Měření ohybových vlastností	32
3.5.4.	Měření rázové houževnatosti podle Charpy	33
3.5.5.	Vizuální hodnocení zkušebních těles	34
3.5.6.	Mikroskopické hodnocení zkušebních těles	38
4.	Vyhodnocení měření	41
4.1.	Vyhodnocení tahových vlastností	41
4.2.	Vlastnosti v ohybu	44
4.3.	Rázová houževnatost podle Charpy	46
4.4.	Matematický popis působení expirace mořské vody na vybrané vlastnosti	47
5.	Závěr	51
6.	Použitá literatura	53

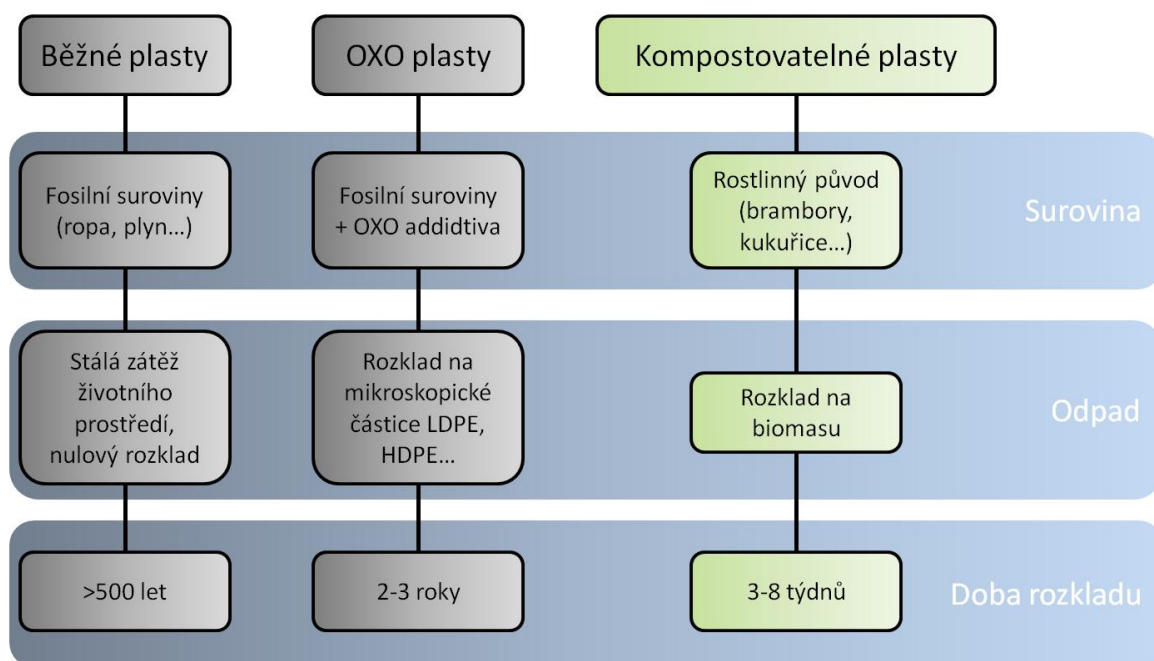
Seznam použitých zkratk a symbolů

ABS	akrylonitril butadien styren	
a_{CU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály	
BP	bakalářská práce	
D	průměr	
E_c	energie spotřebovaná k přeražení zkušebního tělesa	[kJ]
E_f	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	Youngův modul pružnosti v tahu	[MPa]
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv	
KH	uhličitánová tvrdost vody	[°dH]
ORP	oxidačně redukční potenciál	[mV]
OXO	přísady ovlivňující rozklad polymeru na velmi malé části	
PE	polyetylen	
PET	polyetylentereftalát	
PGA	kyselina polyglykolová	
pH	vodíkový exponent	[°dH]
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát	
PLA	kyselina polymléčná	
PLA + 20 % SCG	kyselina polymléčná s 20 hm. % kávové sedliny	
PP	polypropylen	
PS	polystyren	
PVA	polyvinylalkohol	
PVC	polyvinylchlorid	
SEM	rastrovací elektronový mikroskop	
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
TUL	Technická univerzita v Liberci	
UV	ultrafialové záření	
ϵ_{tb}	poměrné prodloužení v tahu	[%]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]

1. Úvod

Plasty patří mezi hojně využívané materiály z důvodu nízké ceny a širokého využití. Největší zastoupení mají plasty získané z ropy tzv. syntetické. Mezi výhody syntetických plastů patří snadná zpracovatelnost a široké možnosti aplikace. Mezi nevýhody se řadí velká tepelná roztažnost a ekologické dopady. Na obr. 1.1 je zobrazeno srovnání běžně používaných plastů s bioplasty. V důsledku neustále se zvyšující populace žijící konzumním stylem života se zvyšuje i množství vyráběných plastových výrobků a tím pádem i odpadu. Jelikož si trh žádá stále větší odbyt, vyrábějí se výrobky s kratší životností, často na jedno použití, a proto je nutné zabývat se i problematikou recyklace, zpracování, likvidace odpadu a udržitelnosti tohoto stavu. Z tohoto důvodu je v posledních letech kladen důraz na používání rozložitelných materiálů z přírodních zdrojů. Cílem je nahradit syntetické plasty bioplasty, které podléhají degradaci v přirozeném prostředí. [1]

Z důvodu nedostatečných požadovaných vlastností neplněných bioplastů se do bioplastů přidávají plniva, která zlepšují vlastnosti bioplastu v různých ohledech, přes mechanické vlastnosti až po urychlení degradace. Použití odpadních surovin jako plniva do bioplastu, je možnost, jak zlepšit zpracování odpadu. V případě, že odpadní suroviny jsou přírodního původu, může mít použití těchto plniv pozitivní vliv na urychlení degradace materiálu.



Obr. 1.1 Srovnání běžně používaných plastů

V této bakalářské práci je zkoumán jako bioplast kyselina polymléčná a biokompozit složený z kyseliny polymléčné a kávové sedliny, jako odpadního materiálu. Cílem práce je měření,

pozorování a následné porovnání změn mechanických vlastností (modul pružnosti v tahu, modul pružnosti v ohybu, rázová houževnatost) spolu se změnami povrchu a vyhodnocení degradace zapříčiněné vlivem mořského biotopu. Změny vlastností biopolymeru kyseliny polymléčné a biokompozitu kyseliny polymléčné s přidanou odpadní surovinou ve formě namleté kávové sedliny byly sledovány v závislosti na čase v horizontu 0-365 dní.

2. Teoretická část

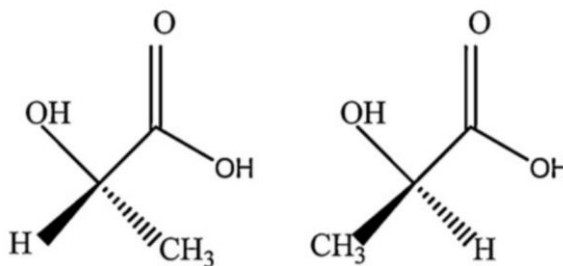
Teoretická část této bakalářské práce se zabývá charakteristikou kompozitních materiálů, jejich rozdělením a popisem. Dále jsou v teoretické části rozebírány polymery se zaměřením na biopolymery, které jsou použity v experimentální části této bakalářské práce. V experimentu se pracuje s kávovou sedlinou a mořským biotopem, proto jsou popsány v teoretické části. Na závěr teoretické části je uveden popis kávové sedliny, která je použita jako plnivo u zkoušených biokompozitů a také popis mořského biotopu, který byl použit jako prostředí pro dlouhodobou degradaci.

2.1. Kompozity

Kompozity jsou materiály, které jsou složeny minimálně ze dvou látek s rozdílnými chemickými, mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Použitím těchto dvou látek vznikne nový materiál, který dosahuje lepších vlastností, než by vznikly poměrným sečtením vlastností jednotlivých složek. [2] Tyto dvě složky jsou nazývány matrice a plnivo. Plnivo je složka, která nese většinu mechanických vlastností kompozitních materiálů. To znamená, že je pevnější, tužší, tvrdší a nespojitá. Podle pojiva se kompozity dělí na dvě základní skupiny, vláknové a částicové. Matrice zajišťuje spojení vyztužující fáze a ochranu před poškozením. Matrice se dělí podle materiálu na polymerní, keramické a kovové. [3] V důsledku toho, že v experimentu bakalářské práce je použita biopolymerní matrice, konkrétně kyselina polymléčná, budu se v následujícím textu věnovat podrobněji již pouze polymerním matricím.

2.2. Polymerní matrice

Polymery jsou látky obsahující makromolekuly, což je hlavní rozdíl oproti organickým látkám. Makromolekuly se skládají z článků, které následně tvoří řetězec. Tyto články se nazývají mery, kdy mer je základní konstituční jednotka, která se v makromolekule mnohokrát opakuje. Základní konstituční jednotu kyseliny polymléčné můžeme vidět na obr. 2.1. Polymery mohou být látky jak přírodního původu, např. kaučuk, tak i synteticky vyrobené, např. silikony. [4]



Obr. 2.1 Konstituční jednotka kyseliny mléčné [5]

vlevo L struktura kyseliny mléčné, vpravo D struktura kyseliny mléčné

Velký rozvoj polymerů v moderním průmyslu nastal ve dvacátém století, nicméně kaučuk jako přírodní surovina byl do Evropy přivezen už v roce 1496 Kryštofem Kolumbem. První synteticky vyrobený polymer představil Leo Baekeland a jeho chemickou podstatou byla formaldehydová pryskyřice.

Přestože polymerní materiály mají největší podíl ze všech materiálů podle objemu výroby a spotřeby, řadí se mezi nejmladší konstrukční materiály. Oproti kovům se polymery snáze zpracovávají, mají nižší hustotu, často lepší odolnost vůči chemikáliím a lepší poměr ceny a požadovaných vlastností. Na druhou stranu jsou polymerní materiály limitovány malým intervalem teplot, ve kterých dosahují optimálních vlastností, krípem a větší teplotní roztažností. [4] Nevýhodou jsou i environmentální dopady.

2.2.1. Syntetické polymerní matrice, syntetické polymery

V případě, že monomer obsahuje alespoň dvě funkční skupiny schopné reakce, může dojít k polyreakci, která je způsobena např. násobnými vazbami. Při přeměně nízkomolekulárního monomeru na makromolekulární polymer se používá chemická reakce mnohokrát dokola, v podstatě se jedná o řetězení monomerů. Mezi opakované chemické reakce se řadí polymerace, polykondenzace nebo polyadice.

Při polymeraci spolu přímo reagují monomery tak, že pomocí reaktivního radikálu rozpojí násobnou vazbu, po jejímž rozštěpení vznikne nový a objemnější radikál, který znovu reaguje s další molekulou monomeru. K ukončení růstu řetězce dochází například spojením dvou radikálů, což může trvat zlomky sekund. Polymerací se získává například polypropylen, polyvinylchlorid nebo polystyren.

Polykondenzace je stupňovitá reakce, při které se monomery spojují do dlouhých řetězců. Tato reakce se vyznačuje tím, že při každém dalším připojení monomerní jednotky se odštěpí vedlejší produkt jako molekula vody, amoniak nebo chlorovodík. Chemické složení výsledného produktu se liší od chemického složení výchozích sloučenin, což neplatí u polymerace. Polykondenzaci lze kdykoliv zastavit, nicméně její rychlost je oproti polymeraci menší. Polykondenzací se získávají např. polyamidy, polyestery a polyformaldehydy.

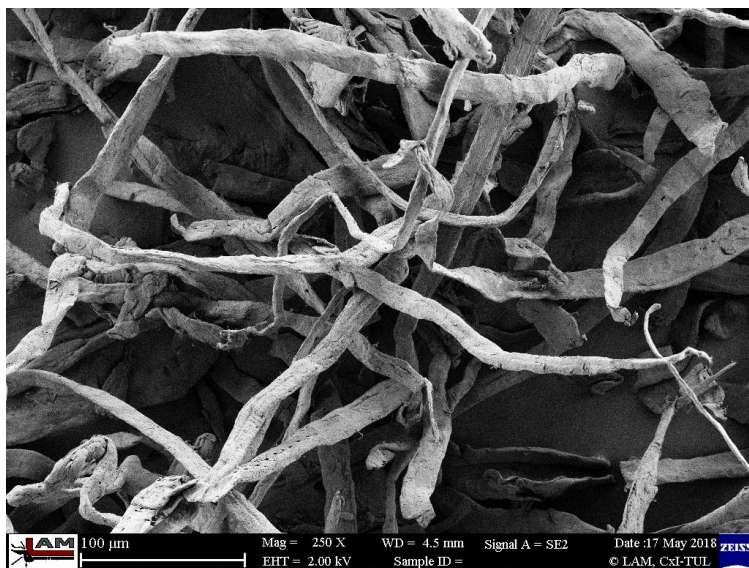
Během další stupňovité reakce, polyadice, se spojují dva lišící se polymery a nevzniká žádný štěpný produkt. Vodíkový atom se při polyadici přesouvá z jedné reaktivní skupiny na druhou, čímž se monomery spojují. Polyadicí vznikají např. epoxidové pryskyřice nebo polyuretany. [4]

2.2.2. Biopolymerní matrice, biopolymery

Na rozdíl od syntetických polymerů jsou biopolymery organické látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Jelikož jsou biopolymery organického původu, jsou v přírodě rozložitelné a jsou součástí přírodních cyklů. Biopolymery ve své molekule obsahují oproti polymerům navíc kyslík nebo dusík, což má za následek schopnost biologického rozkladu. Biopolymery se dělí na biopolymery přírodního původu, ty se v přírodě vyskytují ve formě vysokomolekulárních látek, a biopolymery, které se v přírodě nevyskytují jako vysokomolekulární látky a musí být syntetizovány. Jedním z nejvýznamnějších syntetizovaných biopolymerů je kyselina polymléčná, [6] které se budu věnovat podrobněji v další kapitole, neboť PLA je použitou biopolymerní matricí v experimentu práce (kap. 2.3).

Biopolymery přírodního původu se skládají ze tří hlavních skupin- polysacharidů (cukrů), proteinů (bílkovin) a polyesterů produkovaných mikroorganismy.

Nejvýznamnějším zástupcem ze skupiny polysacharidů je celulóza, na obr. 2.2 jsou zobrazeny mikrofibrily celulózy. Svou důležitost celulóza získala díky velkému zastoupení v přírodě, kde je jí ročně vyrobeno asi 1,5 miliardy tun. Celulóza má v přírodě velký význam pro růst rostlin, protože zajišťuje vyztužení stěny rostlinných buněk. Díky dobrým vlastnostem, kterých celulóza jako vyztužující materiál v kompozitech s polymerní matricí dosahuje, může v určitých případech nahradit skelná nebo uhlíková vlákna. Typ rostlinných buněk, druh rostliny a třeba i roční období ovlivňuje obsah celulózy. Např. ve dřevě se nachází okolo 50 % celulózy a v bavlníkových vláknech lze najít až 90 % celulózy.



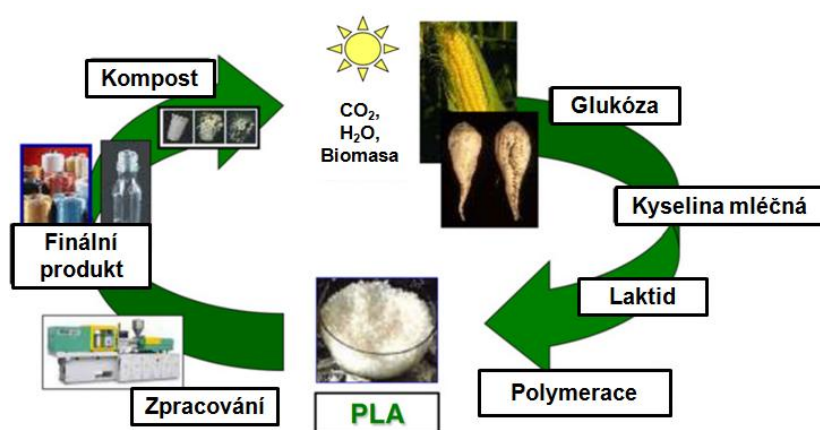
Obr. 2.2 Mikrofibrily celulózy

Druhým nejrozšířenějším polysacharidem je škrob. Škrob se vyskytuje ve formě škrobových zrn v kukuřici, bramborách, obilí, rýži a dalších plodinách. Rostliny využívají škrob jako energetickou základnu pro růst. V současné době je škrob využíván k přípravě biodegradovatelných polymerů. Dalším ze zástupců je např. chitosan a chitin, který se nachází v houbách a schránkách mořských živočichů. [6]

Proteiny jsou vysokomolekulární přírodní látky, které jsou vytvořeny kombinací aminokyselin a degradují působením enzymů. Bílkoviny se nachází v každém živém organismu a zastávají různé funkce jako třeba stavební, transportní a další. Jedním z nejvýznamnějších proteinů je kolagen, který tvoří 25 - 30 % proteinů v těle savců. [6]

2.3. Kyselina polylactonová

Kyselina polylactonová (PLA) je biologicky přívětivý a kompostovatelný termoplast získávající se z přírodních zdrojů jako je kukuřice, brambory a cukrová třtina. Na obr. 2.3 lze vidět životní cyklus kyseliny polylactonové. Kyselina polylactonová se vyznačuje dobrými mechanickými a tepelnými vlastnostmi jako například vysokou pevností v tahu, modulem pružnosti, které jsou srovnatelné s PET a PS. [1, 7] PLA je v současné době nejpoužívanějším biodegradovatelným polymerem z důvodu snadné dostupnosti a nízké ceny. Vlastnosti PLA úzce souvisí s poměrem D a L struktur, viz obr. 2.1. Struktura kyseliny mléčné obsahuje jeden asymetrický uhlík, a proto existují dva stereoizomery. Kyselina L-mléčná se vyskytuje v přírodě a je obsažena v mnoha organismech, zatímco kyselina D-mléčná se v přírodě vyskytuje velmi vzácně. [1]



Obr. 2.3 Cyklus PLA [8]

Mezi výhody PLA se řadí především šetrnost k životnímu prostředí. Nejenže se PLA získává z obnovitelných zdrojů jako je kukuřice, pšenice nebo rýže, ale má i široké využití v biomedicině. [5] PLA je velmi dobře kompatibilní s lidským tělem, a proto nachází své využití v medicínském odvětví ve formě implantátů či chirurgických stehů. PLA je podle FDA považována za bezpečnou

a je tedy hojně využívána také k balení jídel s kratší dobou trvanlivosti. [1] Díky výborné kompatibilitě s dalšími přírodními materiály, PLA nevylučuje při degradaci toxické ani karcinogenní látky do tkání. Při výrobě PLA se spotřebuje o 25 - 55 % méně energie, než při výrobě polymerů z ropy. Odhady ukazují, že toto číslo se může zhruba o dalších 10 % zvětšit.

Za nevýhodu PLA lze považovat nízkou houževnatost. PLA dosahuje při přetržení pouze 10% tažnosti, což znamená, že se jedná o křehký materiál. Tento faktor snižuje možnosti využití v situacích s větším a rázovým zatížením. Za další z nevýhod PLA je možné označit pomalou rychlost degradace, což je vážný problém s ohledem na fakt, že se jedná o spotřební materiál. [5]

2.3.1. Výroba PLA

Základní stavební jednotkou pro vznik PLA je kyselina mléčná, která se získává petrochemickou cestou nebo fermentováním uhlovodíků, např. cukru a škrobu, získávaných z přírodních zdrojů (kukuřice, pšenice nebo rýže).

Kyselina mléčná vyrobená petrochemickou cestou se vyznačuje poměrem 50:50 L a D struktur kyseliny mléčné, tím pádem je opticky neaktivní. S ohledem na ekologický dopad je od roku 1990 rozsáhle využíváno fermentování. K získání kyseliny mléčné se používá upravený kmen laktobacilů, který přemění kukuřičný škrob kvašením. Kvašením získaná kyselina mléčná obsahuje 99,5 % L-struktury a jen 0,5 % D-struktury. [1, 5]

Pro výrobu PLA jsou používány 2 metody. První metodou je přímá polykondenzace kyseliny mléčné a druhou metodou je tzv. ring-opening polymerace (polymerace otevřeného kruhu) laktidů, cyklických dimerů kyseliny mléčné. Problém přímé polykondenzace je, že výsledný produkt dosahuje nízké molekulové hmotnosti. Tento problém je způsoben vznikem vody při polykondenzaci, která se z viskózní taveniny těžko odstraňuje. Přímá polykondenzace je i přes nízkou molekulovou hmotnost nejjednodušším a nejlevnějším způsobem přípravy PLA. Přesto významná většina průmyslové PLA je dnes získávána polymerací s otevřením kruhu, u které je možno získat vysokou molekulovou hmotnost a požadované vlastnosti. [9]

2.3.2. Vlastnosti PLA

Vlastnosti PLA úzce souvisí s výrobním postupem, zejména s teplotou, výslednou strukturou, tedy kombinací L a D struktur, a molekulovou hmotností. Stereoizomerie má výrazný vliv na krystalinitu PLA a tím pádem na vlastnosti obecně. Fyzikální vlastnosti jako je hustota, tepelná kapacita, mechanické vlastnosti a reologické vlastnosti závisí na teplotě zesklňování T_g , která je jedním z nejdůležitějších parametrů při zpracování a aplikaci plastů. Teplota zesklňování PLA (96:4 L:D) dosahuje hodnoty 55°C. V tab. 2.1 lze vidět srovnání vlastností PLA s vlastnostmi PS a PET. [10]

Tab. 2.1 Mechanické vlastnosti PLA ve srovnání s PS a PET [9]

Vlastnosti	Polymer			
	jednotka	PLA	PS	PET
Pevnost v tahu	MPa	68	45	57
Tažnost	%	4	3	300
Pevnost v ohybu	MPa	98	74	88
Modul pružnosti v ohybu	MPa	3700	3000	2700
Rázová houževnatost podle Izoda	J.m ⁻¹	29	21	59
Teplota měknutí dle Vicata	°C	58	98	79
Hustota	g.cm ⁻³	1,26	1,05	1,4

2.3.3. Využití PLA

Produkce PLA v průmyslových aplikacích strmě vzrostla díky výhodné ceně a také díky faktu, že společnost dobře vnímá vlastnosti spojené s vlivem na životní prostředí. Aplikace PLA v průmyslu se dělí podle doby užití výrobku na dlouhodobé a krátkodobé. Dlouhodobé výrobky, s životností delší než tři roky, jsou využívány ve spotřebičích, v automobilovém průmyslu a v medicínských aplikacích. Krátkodobé výrobky, s životností do tří let, se využívají jako obalové materiály a krátkodobé medicínské aplikace.

V medicíně je PLA využívána od 60. let minulého století. Své užití našla v implantátech, viz obr. 2.4, které se rozloží, takže není nutné implantát po čase vyndávat. Kyselina mléčná se v lidském těle přirozeně vytváří a není znám problém s toxicitou. Implantáty PLA jsou využívány k růstu tkání, roubování kostí a fixaci zlomenin. PLA se běžně používá v kombinaci s jinými materiály jako skelná vlákna, uhlíková vlákna, kolagen, kyselina polyglykolová a další, právě z důvodu dosažení požadovaných materiálových vlastností.

PLA může být zapracována předem do textilních vláken, kde se využívá schopnost absorbovat vlhkost, a proto je vhodným materiálem pro výrobu utěrek. Vlákná z PLA mají své využití i v automobilovém průmyslu. Zhruba 10 % automobilu je vyrobeno z plastu, proto se automobilky snaží najít materiály nezatěžující životní prostředí. PLA vlákna se používají převážně v interiéru jako příměsi do koberečků, podlahových materiálů a do čalounění.

Míra užití PLA dosáhla velkého nárůstu zhruba před deseti lety, kdy koncovým spotřebitelům začalo více záležet na životním prostředí. Aby PLA mohla být použita jako obalový materiál, musela být významně upravena její výroba. Z důvodu dosažení potřebných vlastností, musela být kyselina polymléčná směřována s jinými polymery, byla používána nukleační činidla, antioxidanty a změkčovadla.

PLA má využití i v zemědělství. Používá se k ochraně rostlin před plevelem, hmyzem a ptáky nebo k zakrytí skleníků. Dále je PLA využívána jako filament při 3D tisku, protože nabízí vysokou přesnost u rozměrných výrobků a vyznačuje se menšími sklony ke zkroucení při chladnutí, než častěji používaný ABS. [11]



Obr. 2.4 Výrobky z PLA [12]

Vlevo PLA filament pro 3D tisk, vpravo PLA šrouby používané v medicíně

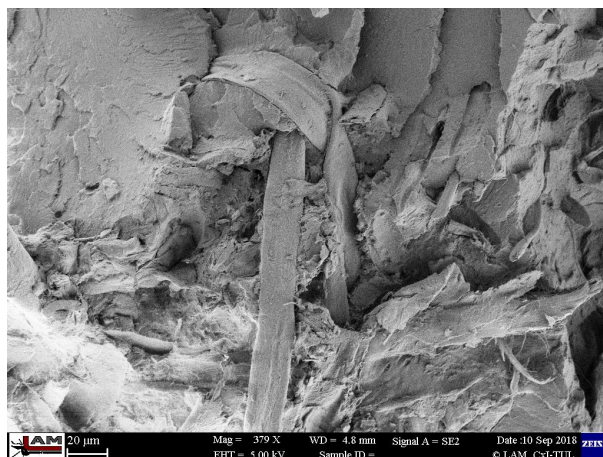
2.4. Plnivo kompozitu

Kromě rozdělení kompozitu dle použití polymerní matrice se komponenty dají rozdělit dle typu plniva na vláknové a částicové.

2.4.1. Vláknové kompozity

Vláknové polymerní kompozity jsou nejrozšířenější a nejpoužívanější kompozitní materiály. Jejich historie sahá až k 30. létům minulého století, kdy se začaly používat v leteckém průmyslu. Vláknové polymerní kompozity patří mezi nejpevnější materiály. Mechanické vlastnosti závisí na spoustě faktorů, jako jsou chemické a fyzikální vlastnosti vláken, obsah vláken, orientace a délka vláken. Při výběru vláken je důležité, aby mechanické vlastnosti (pevnost, modul) vláken byly výrazně vyšší než mechanické vlastnosti matrice. Na obr 2.5 je lomová plocha kompozitu PLA s celulóзовými vlákny. Vláknová plniva se řadí mezi 1D plniva, protože jeden rozměr (nejčastěji délka) výrazně převyšuje ostatní.

Orientace vláken může být jednosměrná, dvousměrná nebo nahodilá. Současně mohou být použita vlákenná plniva v jedné nebo více vrstvách (vícevrstvé kompozity). Největší vliv na mechanické vlastnosti má jednosměrná orientace vláken. Orientace vláken je důležitá nejen pro dosažení výsledných vlastností, ale také pro vhodné zvolení technologie výroby. Pokud jsou vysoké nároky na orientaci vláken, vysoké jsou i nároky na výrobní technologii. [13]





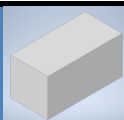
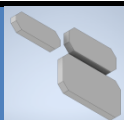
Obr. 2.5 Lomová plocha kompozitu PLA s celulózovými vlákny

2.4.2. Částicové kompozity

Částicové polymerní kompozity se začaly používat v 70. letech minulého století. Důvodem k jejich používání byla ropná krize a tím pádem snaha o zlevnění výroby kompozitních materiálů. Význam a spotřeba částicových anorganických a přírodních plniv se neustále zvětšuje. Důvodem už není jenom ekonomická stránka, ale i vývoj nových materiálů s požadovanými kombinacemi vlastností, které jsou jinak nedostupné. Typickým příkladem je rozměrová stabilita.

Z hlediska tvaru rozlišujeme částice na pravidelné a nepravidelné, dále na 2D a 3D částice. Nejčastější pravidelné izotropní 3D plnivo je sférické, např. dolomit nebo uhličitán vápenatý. Anizotropní plniva jsou destičková, např. slída, mastek, kaolín. [13] Rozdělení plniv je podrobněji uvedeno v tab. 2.2.

Tab. 2.2 Rozdělení plniv dle tvaru

				
Tvar	koule	krychle	kvádr	Destičky
Aspektivní poměr	1	≈1	1,4-4	5-100
Příklady	Skleněné kuličky	Síran vápenatý	Oxid křemičitý	Grafit
	Křemičitanové kuličky	Uhličitán vápenatý	Síran barnatý	Hydroxid hlinitý

Hustota polymerních plniv se jen málo liší od hustoty přírodních organických plniv. U anorganických plniv je hustota více než dvakrát větší oproti hustotě polymerních matric. Proto je nutné, kromě celkové hustoty, udávat i složení kompozitu ve hmotnostních nebo objemových procentech.

Výrazného zvýšení tuhosti lze docílit přidáním anorganických plniv, nicméně přidání anorganických plniv znamená i pokles tažnosti. Zlepšení pevnosti se dá docílit přidáním plniva s anizotropním tvarem. Toto zlepšení závisí na aspektivním poměru, orientaci a obsahu plniva. Naopak pevnost kompozitu klesá přidáním plniva s izotropním tvarem. Tento pokles závisí na velikosti částic, protože v místech, kde se vyskytují sférická plniva, se při namáhání koncentruje napětí a vznikají deformace. [13]

2.4.3. Káva, kávová sedlina

V experimentální části BP byla jako plnivo použita odpadková surovina, kávová sedlina, což je přírodní částicové plnivo, získané mletím pražených kávových bobů. Z tohoto důvodu bude následující text věnován vybranému částicovému plnivu, kávové sedlině.

Káva se získává ze zralých semen, kde se nejčastěji jedná o semena kávy arabiky patřící do čeledi mořenovité. Až 75 % světové produkce kávy zastupuje káva arabika, 25 % je zastoupeno kávou robusta, méně než 1 % zastupuje káva liberica a ostatní. Káva roste mezi 1000 a 2000 m. n. m. a mezi nejvýznamnější producenty patří Etiopie, Brazílie, Indie a Mexiko. Káva je často užívána jako antioxidant, ale je i dobrým zdrojem chromu a hořčíku, což kontroluje krevní cukr a zajišťuje správné užití inzulinu. [14] Na obr. 2.6 jsou zobrazena kávová zrna během pražení.



Obr. 2.6 Káva v různých fázích pražení [15]

Vzhledem k poměrně vysoké spotřebě kávy, viz obr. 2.7, snaze o „zelenější“ svět a uvědomění, že se káva na konci svého životního cyklu stane odpadem, je vhodné přemýšlet o využití kávové sedliny po konci jejího životního cyklu. Existuje hned několik strategií, jak využít kávovou sedlinu. [16]



Obr. 2.7 Spotřeba kávy v milionech 60kg pytlů [17]

Kávová sedlina může být využita různými způsoby. Jedním z nich je použití sedliny jako hnojiva, protože obsahuje živiny důležité pro růst rostlin, snižuje obsah těžkých kovů v půdě, navíc zlepšuje kvalitu kompostu. Dále se dá použít jako odpuzovač hmyzu, blech a škůdců, neutralizátor zápachu nebo jako čistič těžko omyvatelných povrchů. [18]

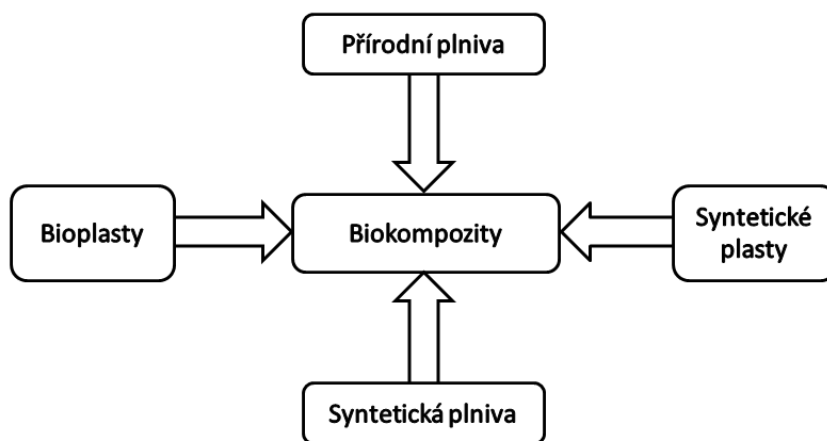
Kávová sedlina má své využití i ve 3D tisku nebo v přírůstkové výrobní technologii (additive manufacturing). Kávová sedlina je součástí filamentu, kde je základním pomylerem PLA, takže je nutné používat postupy a technologie k tomu určené. Výrobky z tohoto filamentu se vyznačují sytou hnědou barvou a unikátním povrchem. Vzhledem k faktu, že je tato technologie pro širokou veřejnost relativně nová, je její využití jako materiálu ke 3D tisku stále nedokonalé. Nicméně tato technologie má velký potenciál pro využívání v budoucnosti. [16, 19]

2.5. Biokompozity

Biokompozity zastávají významnou roli v materiálovém odvětví, protože dosahují jedinečných vlastností, které u čistě přírodních materiálů nenajdeme. Už v roce 1908 byla skleněná vlákna přidávána do syntetických plastů. V roce 1941 Henry Ford představil biokompozity s příměsí konopí, celulózy a agáve. Vzhledem ke snaze o zmenšení uhlíkové stopy je používání bioplastů a přírodních plniv hlavně v posledních letech hojně využíváno a vyhledáváno. [1]

Biokompozit je materiál, u kterého je alespoň jedna složka přírodního původu (je založena na obnovitelném zdroji). Získat biokompozit je možné několika způsoby, viz obr. 2.8, kdy se kombinují různé typy matic a plniva. Zelenými kompozity nazýváme kompozity, které jsou složeny z bioplastu a přírodních plniv. Výhodou zelených kompozitů je jejich šetrnost k životnímu prostředí. Biokompozit lze získat i kombinací přírodních plniv a syntetické matrice, nebo použitím bioplastu a anorganických plniv. Syntetická vlákna se vyznačují výbornými vyztužovacími

vlastnostmi. Naopak přírodní plniva nabízejí nižší cenu, nižší hustotu, nižší spotřebu energie potřebnou při výrobě, lepší rozložitelnost a environmentální aspekty. Dále je nutné podotknout, že se jedná o obnovitelný materiál, tím pádem nezanedbatelnou roli hraje i snižování uhlíkové stopy. [1]



Obr. 2.8 Způsoby získání biokompozitu [1]

2.6. Degradace polymerů

Z důvodu vysoké produkce odpadu, viz tab. 2.3, je v dnešní době kladen důraz na snižování uhlíkové stopy, proto je snaha vyvíjet a využívat materiály, které budou biologicky přívětivé a dobře rozložitelné. [1]

V tab. 2.3 je znázorněna světová produkce komunálního pevného odpadu. Aktuální roční produkce komunálního odpadu je přibližně 1,9 miliardy tun a zhruba 30 % zůstane neshromážděno. Ze shromážděného odpadu 70 % skončí na skládkách, 19 % je recyklováno nebo znovu použito a 11 % je použito na rekuperaci energie. [20] Proto je degradace jednou z velmi důležitých oblastí rozkladu odpadů, které se skládkují.

Tab. 2.3 Produkce tuhého komunálního odpadu [16]

Množství	
Tun za hodinu	183,65-228,31 tisíc
Tun za den	4,38-5,48 milionů
Tun za měsíc	133,33-166,67 milionů
Tun za rok	1,6-2 miliardy

Degradace polymeru je nejčastější označení pro proces, který vede ke ztrátě polymerních vlastností. Proces degradace polymeru probíhá ve dvou stupních, při vlastním zpracování a

následně u finálního výrobku. Degradace při zpracování trvá jen krátkou dobu, ale o to je intenzivnější. Probíhá ve zpracovatelském stroji působením vysoké teploty a mechanického namáhání. [6]

Degradace finálního výrobku může probíhat jak bioticky, tak abioticky. Mezi abiotickou degradací se řadí např. působení UV záření, tepla a hydrolýzy. Biotická degradace je degradace probíhající v mikrobiálních buňkách působením buněčných enzymů. Obecně abiotická degradace předchází biodegradaci. U valné většiny plastů degradace začíná od povrchu, který je nejvíce vystavován chemickému a enzymatickému působení. Mezi první viditelné důsledky degradace patří ztráta barvy, lesku, průhlednosti a popraskání povrchu. Do většiny komerčně vyráběných plastů jsou přidávána plniva, protože polymery v čisté formě nedosahují požadovaných vlastností. Plniva jsou při degradaci také uvolňována a mohou znečišťovat životní prostředí, ale také mohou být pozitivním faktorem při degradaci kompozitu. [21] Většina běžných polymerů nepodléhá biotické degradaci, ale z důvodu snahy o snížení uhlíkové stopy a snížení produkce odpadu jsou používány polymery na bázi škrobu, které jsou rozložitelné mikroorganismy. Nejvýznamnějším biopolymerem je kyselina polymléčná. [4]

Na degradaci polymeru má vliv již dříve zmíněné prostředí, ve kterém probíhá. V závislosti na druhu polymeru se zhruba 10 - 40 % původní hmotnosti přemění v biomasu. Pokud degradace probíhá za přítomnosti kyslíku, nazývá se aerobní, zatímco degradace probíhající bez přístupu kyslíku, je označována jako anaerobní. Aerobní degradace probíhá nejčastěji v průmyslových kompostárnách, kde je polymer rozkládán mikroorganismy a mezi konečné produkty se řadí CO_2 , H_2O , biomasa, nedegradovaný uhlík a meziprodukty degradace. Anaerobní degradace je zapříčiněna působením anaerobních mikroorganismů. Rozdíl mezi konečnými produkty anaerobní degradace a aerobní degradace je ten, že při degradaci bez přístupu kyslíku vzniká navíc metan. [22] K anaerobní degradaci patří i degradace v mořské vodě, kterou se zabývá tato práce.

Polymery se podle degradace rozdělují do tří skupin na nedegradovatelné, snadno degradovatelné a programovatelně degradovatelné.

Nedegradovatelné plasty nepodléhají měřitelné degradaci v přijatelném časovém úseku. Mezi zástupce se řadí většina běžně používaných plastů jako PE, PP nebo PVC. U snadno degradovatelných polymerů dochází k degradaci po ukončení intervalu, ve kterém polymer splní požadovanou funkci. Jako příklad lze jmenovat PVA nebo PGA. Programovatelně degradovatelné polymery byly vynalezeny, aby se začaly rozkládat za specifických podmínek v daném časovém intervalu. Tyto polymery vykazují konstantní hodnoty mechanických, fyzikálních a chemických

vlastností po stanovenou dobu životnosti polymeru. Po uplynutí časového intervalu jsou odvezeny na skládku, nebo kompostovány, kde dochází k biologickému rozkladu. [6]

2.6.1. Degradace PLA

PLA polymery jsou vystavovány různým přírodním podmínkám, které mohou ovlivňovat míru degradace. Degradace postupně vede k nevratným změnám polymeru, především snížení mechanických vlastností.

Při vystavení PLA vlhkosti polymer degraduje hydrolyticky. Esterová skupina hlavního řetězce polymeru se štěpí, ztrácí molekulovou hmotnost a uvolňuje rozpuštěné oligomery a monomery. Produkty hydrolýzy samy slouží jako katalyzátor reakce. Hydrolýza PLA začíná difuzí vodních molekul do amorfních částí, což iniciuje štěpení esterových vazeb. Degradace pokračuje v mezních vrstvách krystalických oblastí.

PLA je náchylná k degradaci teplem už při zpracování, což vede k poklesu molekulové hmotnosti, radiolytických a mechanických vlastností hotových dílů. Proto se doporučuje vysušit PLA před zpracováním. Degradaci teplem ovlivňují faktory jako molekulová hmotnost, vlhkost a zbytkové polymerizační katalyzátory.

U PLA vystavované slunečnímu záření, např. při použití v zemědělství, dochází k degradaci vlivem krátké vlnové délky světla a UV záření. UV záření může na PLA působit dvěma různými způsoby a to poklesem molekulové hmotnosti, ale také jejím nárůstem, což má za následek křehnutí materiálu. Degradace se zrychlí, pokud se prodlouží čas, kdy je PLA vystavena UV záření. [11] Na obr. 2.9 lze vidět, průběh degradace PLA působením mikroorganismů, za zvýšené teploty a vlhkosti prostředí.



Obr. 2.9 Vizuální průběh degradace PLA speciálním způsobem kompostováním při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [4]

2.7. Mořský biotop

Oceány zabírají 71 % zemského povrchu a celkový objem mořské vody se odhaduje na 1,3 miliardy km³, což tvoří 98,4 % z celkového množství vody na Zemi. V oceánech bylo nalezeno více než 50 různých ekosystémů, které jsou definovány fyzikálními vlastnostmi, strukturou a složením fytoplanktonového společenstva. Složení fytoplanktonu se mění např. podle ročního období, změny teploty a osvětlení, a proto je možné podle něj charakterizovat různé typy vod. Pojem fytoplankton obsahuje mikroplankton, jehož částice dosahují velikosti 50 - 500μm, nanoplankton, který nabývá velikosti do 50μm a dále sinice a řasy. Právě řasy způsobují tzv. vegetační zákal, který tvoří stejnoměrné zbarvení díky rovnoměrnému rozprostření drobných řas. [23, 24]

Jedním z nejvýznamnějších abiotických faktorů ve vodním prostředí je obsah rozpuštěného kyslíku. Podle lokality se v mořských vodách obsah rozpuštěného kyslíku liší, nicméně v dané lokalitě a různých hloubkách se jeho množství téměř nemění. Dalším významným abiotickým faktorem je teplota vody, která ovlivňuje její hustotu, proudění a probíhající biologické děje. Mezi významné faktory se řadí také salinita. Mořská voda podle lokality obsahuje 3,3 – 3,7 % solí, nejčastěji chloridu sodného nebo síranu hořečnatého. Sladká voda obsahuje méně než 0,01 % solí, jedná se o uhličitany a dusičnany. [23] Právě salinita spolu s teplotou patří k nejvíce používaným charakteristikám mořské vody. Už v roce 1916 Helland Hansen sestavil diagram, který znázorňuje vztah mezi salinitou a teplotou mořské vody. Tento diagram je považován za účinný nástroj používaný v oceánografii a meteorologii. [25] Mezi další faktory patří pH, které znázorňuje rovnováhu mezi kyselinou uhličitou s jejími solemi a ovlivňuje například složení organismů žijících ve vodě. V mořském prostředí dosahuje pH téměř neměnných hodnot v rozmezí 8,1 - 8,3, tedy mírně zásaditých. [23]

3. Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se skládá z popisu jednotlivých složek biokompozitu, popisu způsobu přípravy a výroby granulátu biokompozitu a zkušebních těles. V závěru experimentální části jsou popsána měření jednotlivých zkoušek mechanických vlastností (zkouška tahem, ohybem a rázové houževnatosti dle Charpy) a uvedeny naměřené hodnoty.

3.1. Charakteristika biokompozitního materiálu

3.1.1. Charakteristika matrice

Pro experimentální měření byl vybrán biopolymer PLA známý pod obchodním názvem Ingeo™ Biopolymer 3001D vyráběný firmou Nature Works LLC. Vlastnosti polymeru jsou uvedeny tab. 3.1. Tento biopolymer byl určen jako výchozí materiál pro produkty vyrobené technologií vstřikování, které mají být používány při teplotách nižších, než 49 °C. Ingeo™ Biopolymer 3001D je FDA schválen jako obalový materiál a dále se také využívá k výrobě např. příborů, hrnků a talířů. [26]

Před začátkem zpracování byla po dobu 3 hodiny matrice sušena v podtlakové sušárně Maguire LPD-100 při teplotě 80 °C a tlaku 0,8 bar.

Tab. 3.1 Vlastnosti PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D [26]

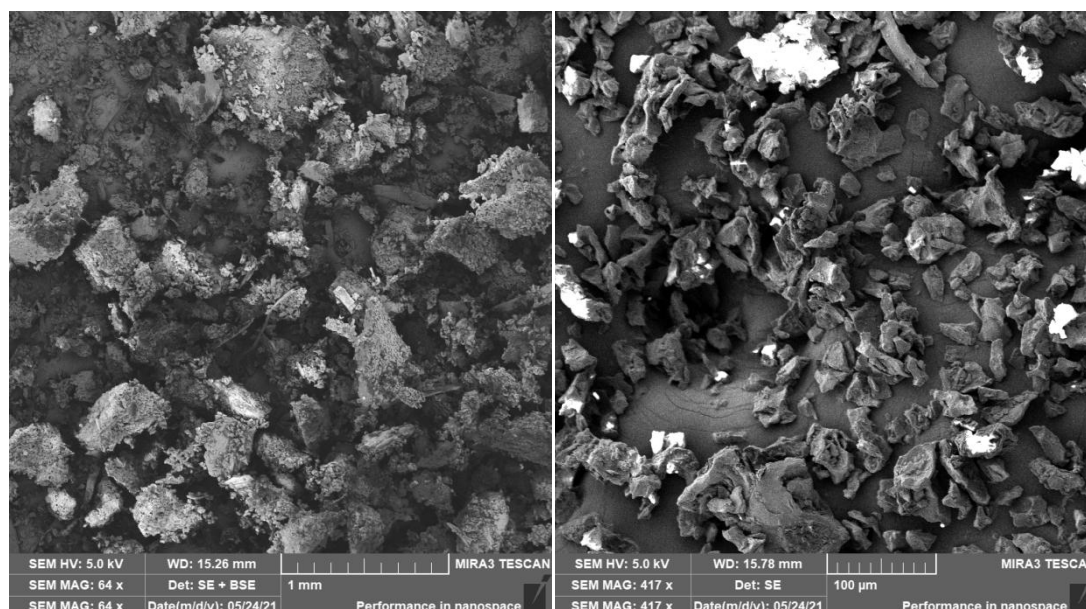
Ingeo™ Biopolymer 3001D			
Vlastnosti	Jednotka	Hodnota	ASTM metoda
Hustota	g.cm ⁻³	1,24	D792
Hmotnostní index toku taveniny MFR (210°C/2,16kg)	g.10min ⁻¹	22	D1238
Pevnost v tahu	MPa	62	D638
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	%	3,5	D638
Vrubová houževnatost podle Izoda	J.m ⁻¹	16	D256

3.1.2. Charakteristika plniva

Plnivem biokompozitu byla odpadní surovina, rozmlétá káva ve formě kávové sedliny (SCG).

Kávovou sedlinu bylo nutné před kompaundací upravit tak, aby dosahovala požadovaných vlastností. Kvůli tvorbě plísní musela být kávová sedlina průběžně sušena a kvůli nerovnoměrnosti částic byla kávová sedlina namleta na menší částice. K mletí přírodních částic byl na TUL sestaven talířový mlýn, který se skládá z pohonu, násypky, pevného mlecího talíře, šneku s otočným mlecím talířem a regulací přítlaku. Do násypky byla nasypána kávová sedlina, která následně byla šnekem odváděna na otočný mlecí talíř, který se otáčel 60 ot/min a kde docházelo k vlastnímu mletí. Namletá kávová sedlina, viz obr. 3.1, musí být před kompaundací dosušena. K dosušení byla

použita horkovzdušná sušárna Venticell, ve které byla namletá kávová sedlina sušena při 100 °C po dobu 10 hodin na obsah zbytkové vlhkosti 0,025 %. V sušárně probíhá nucené proudění vzduchu, díky kterému je dosaženo rovnoměrnějšího rozložení teploty. Plnivo bylo sušeno, protože vlhkost zhoršuje jak finální vlastnosti vstřikovaných dílů, tak i zpracovatelské vlastnosti.



Obr. 3.1 Kávová sedlina
Vlevo kávová sedlina před namletí, vpravo namletá kávová sedlina

3.2. Charakteristika mořského biotopu

Mořský biotop je popsán několika parametry, jak bylo uvedeno v kap. 2.7. Jedním z nejdůležitějších parametrů je hodnota pH. Parametr, co ovlivňuje hodnotu pH je nazýván uhličitánová tvrdost (KH). Nízká hodnota KH způsobuje nízkou stabilitu pH a také nízkou hodnotu pH.[27]

Dalším z parametrů je hodnota ORP (oxidačně redukční potenciál), která znázorňuje přítomnost oxidačních nebo redukčních látek v kapalině. Pokud ORP dosahuje kladných hodnot, jedná se o oxidační kapalinu, pokud záporných jedná se o redukční kapalinu. [28]

Mořský biotop byl umístěn do skleněných 20l nádob, které byly opatřeny víkem s otvorem pro umístění přívodu vzduchu pro udržení živého biotopu, viz obr. 3.2.

Pro experimentální měření byl použit mořský biotop, který měl parametry uvedené v tab. 3.2.

Tab. 3.2 Parametry mořského biotopu

Parametry mořského biotopu		
pH [°dH]	7,6 - 8	Neutrální prostředí
KH [°dH]	7,2	Středně tvrdá voda
ORP [mV]	465	Oxidační prostředí



Obr. 3.2 Simulovaný mořský biotop, druhá zprava PLA s 20 hm. % kávové sedliny

3.3. Kompaundace a granulace biokompozitu

Po vysušení obou složek (matrice a plniva) biokompozitu následovala kompaundace na stroji Collin Lab-Line ZK 25E. Jedná se o dvoušnekový extrudér se segmentovými šneky zajišťujícími dopravu, hnětení a míchání materiálu. Šneky měly průměr 25 mm a délku 36D. Kompaundace probíhala při 150 ot/min a teplotní profil je zobrazen v tab. 3.3.

Tab. 3.3 Teplotní profil při kompaundaci

Teplotní profil								
násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil	tryska
40 °C	145 °C	150 °C	160 °C	165 °C	165 °C	160 °C	160 °C	165 °C

Kompaundace probíhala tak, že se granulát PLA vložil do násypky, odkud byl následně odebírán šnekem a dopravován do tavící komory, kde byl granulát plastikován, což je zapříčiněno působením teplotních účinků (ohřevem a třením) a tlaku způsobeného šnekem. Kávová sedlina byla do biopolymerní matrice přidávána gravimetricky. Množství přidané kávové sedliny bylo 20 hm. %. Materiál ve formě struny, který byl vytlačen z granulační vytlačovací hlavy, odřezávala nožová hlava rychlostí 2000 ot/min. Nožová hlava je součástí granulační jednotky ECON EWA 10. Na obr. 3.3 je zobrazen kompaundér (vpravo) s granulační linkou (vlevo). Během kompaundace byla použita granulace za tepla. Díky tomu nebylo nutné granulát biokompozitního materiálu sušit a bylo možné ho hned použít ke vstřikování zkušebních vzorků. Granulát byl po nasekání přenášen do cyklónu potrubím, kterým proudil studený vzduch hnaný ventilátorem s 2800 ot/min, což zajišťovalo jeho ochlazení. Obsah cyklónu byl následně vysypán do nádoby a pokračovalo se přípravou normalizovaných zkušebních vzorků.



Obr. 3.3 Kompaundační a granulovací linka

Vlevo granulační linka, vpravo kompaundační a granulační linka

3.4. Vstřikování zkušebních těles

Na výrobu zkušebních těles typu A podle ČSN EN ISO 3167 (tvarová vložka pro výrobu je ukázána na obr. 3.5 vlevo) byl použit vstřikovací stroj Arburg Allrounder 270 S 400-100, který je ukázán na obr. 3.4 a dvoudesková forma s výměnnými tvarovými vložkami. Vstřikování těles z granulátu biokompozitu PLA + 20 % SCG probíhalo podle ČSN EN ISO 294-1 při podmínkách uvedených v tab. 3.4. [29]. Vložka pro výrobu zkušebních těles pro měření rázových a ohybových vlastností o rozměrech 80 x 10 x 4 mm je zobrazena na obr. 3.5 vpravo.

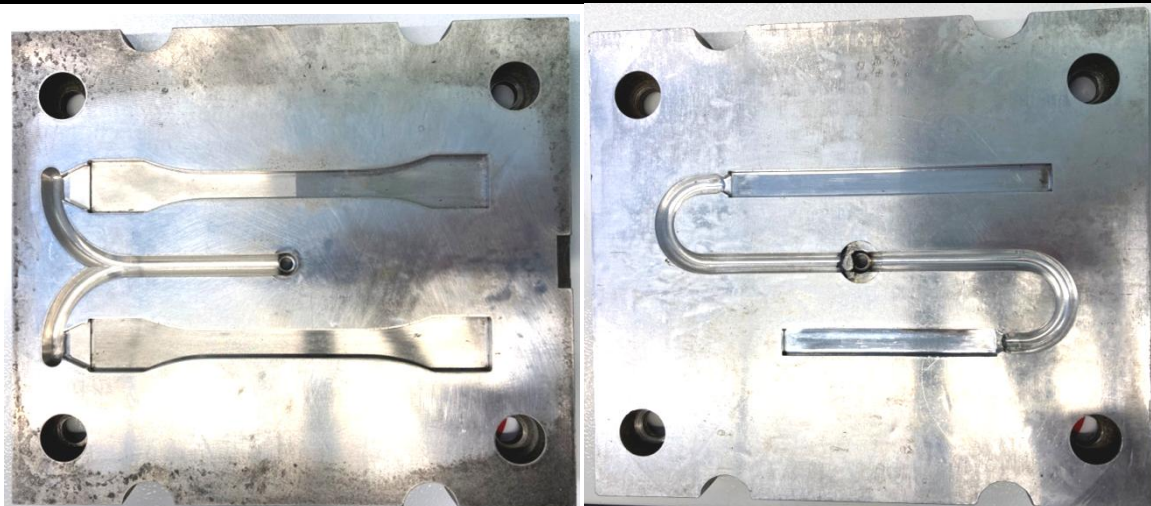


Obr. 3.4 Vstřikovací stroj Arburg

Vlevo vstřikovací stroj Arburg, vpravo detail násypy

Tab. 3.4 Technologické podmínky vstřikování zkušebních těles

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota temperačního média formy	20	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	50	MPa
Velikost dávky	36	cm ³
Bod přepnutí na dotlak	11	cm ³
Vstřikovací rychlost	25	cm ³ .s ⁻¹
Obvodová rychlost šneku	20	m.min ⁻¹
Uzavírací síla formy	400	kN
Teplotní profil tavící komory stroje		
Násypka	4. zóna	3. zóna
	2. zóna	1. zóna
	tryska	
35 °C	175 °C	185 °C
	190 °C	190 °C
		195 °C



Obr. 3.5 Tvarové vložky pro výrobu zkušebních těles

Vlevo tvarová vložka pro výrobu zkušebních těles typu A, vpravo tvarová vložka pro výrobu zkušebních těles pro určení ohybových a rázových vlastností- typ B

3.5. Stanovení vlastností biokompozitu

Vlastnosti kompozitu byly sledovány v časových intervalech uvedených v tabulkách s naměřenými hodnotami. Konkrétně se jednalo o měření po 0, 30, 60, 90, 135, 195, 270 a 360 dnech.

Během časového působení mořského biotopu byly na vyrobených zkušebních tělesech hodnoceny mechanické vlastnosti (tahové, ohybové, rázové) a současně bylo provedeno mikroskopické snímání povrchu (SEM) a vizuální hodnocení změn pozorovatelných lidským okem.

3.5.1. Obsah vlhkosti před experimentem

Vzorky bylo nutné před experimentem vysušit, aby množství vody obsažené ve vzorku nezkreslovalo výsledky měření. Dosažená vlhkost se pohybovala okolo 2 %. Kondicionace

probíhala po dobu 10 dní při teplotě 30 °C a vlhkosti 62 %. V tab. 3.5 jsou uvedené průměrné hodnoty vlhkosti ze tří měření pro jednotlivé časové okamžiky měření.

Tab. 3.5 Průměrné hodnoty vlhkosti vzorku před experimentem včetně směrodatných odchylek

Vlhkost vzorků před experimentem									
	Doba expirace mořského biotopu [den]	0	30	60	90	135	195	270	365
	Vlhkost [%]	0,15	0,12	0,16	0,2	0,26	0,23	0,23	0,19
PLA	Vlhkost [%]	0,15	0,12	0,16	0,2	0,26	0,23	0,23	0,19
PLA + 20 % SCG	Vlhkost [%]	0,56	1,4	1,85	2,32	2,82	2,72	2,14	1,88

3.5.2. Měření tahových vlastností

Měření tahových vlastností, E_t , σ_m , ϵ_{tb} , probíhala na trhacím stroji TiraTest 2300, viz obr 3.6. Zkušební tělesa typu A, dle ČSN EN ISO 3167, byla upnuta do čelistí tak, aby bylo docíleno ideálně jednosměrného tahu. Tohoto tahu se docílí upnutím zkušebních těles tak, že osa tělesa je rovnoběžná s osou stroje. Stanovení tahových vlastností probíhala podle ČSN EN ISO 527-1,2. [30] Modul pružnosti v tahu (E_t) byl určen dle normy ČSN EN ISO 527-1,2, ve které je stanovena rychlost zatěžování na konstantní hodnotu 1 mm/min. K určení meze pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení byla dle ČSN EN ISO 527-1,2 použita konstantní rychlost 5 mm/min. Dále byl při měření využíván průtahoměr MFL-300B. Pro změření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení je využívána i vzdálenost čelistí, která na počátku činila 115 mm. Výsledky měření ze zkoušky tahem (průměrné hodnoty a směrodatné odchylky tahových vlastností) pro vzorky před expirací a pro jednotlivé doby působení mořského biotopu jsou uvedeny v tab. 3.6 .



Obr. 3.6 Trhací stroj TiraTest 230

Tab. 3.6 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky tahových vlastností

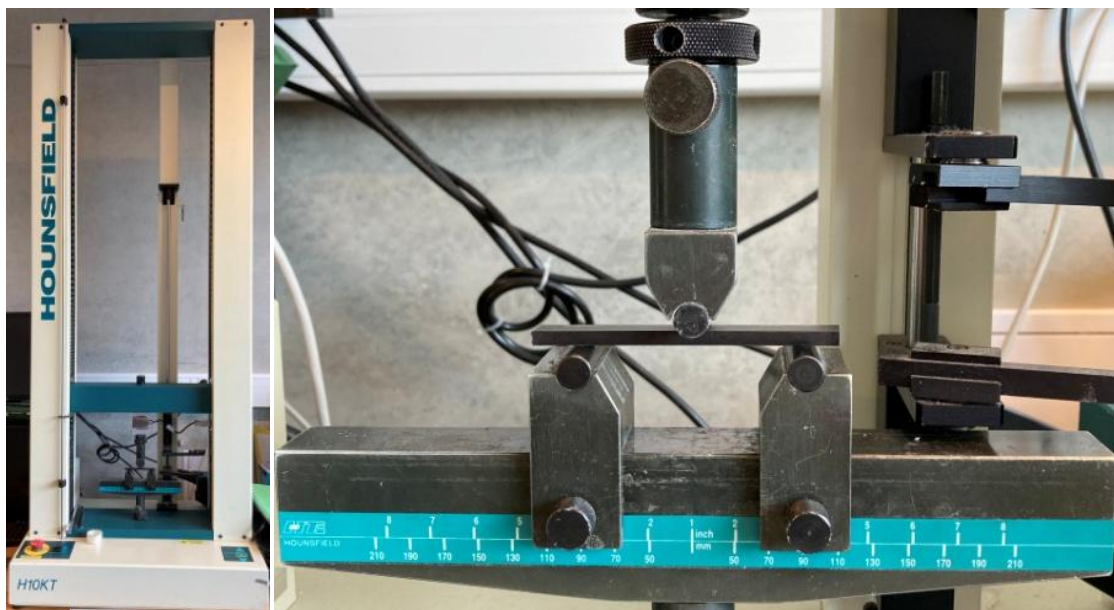
	E_t [MPa]		σ_m [MPa]		ε_{tb} [%]	
Doba expirace mořského biotopu [den]	PLA	PLA+20 % SCG	PLA	PLA+20 % SCG	PLA	PLA+20 % SCG
0	3644±32	3470±56	63,6±0,5	24,4±0,2	3,9±0,8	3,7±0,3
30	3620±155	1315±61	63,3±0,7	8,7±0,5	6,4±1,6	1,1±0,1
60	3447±265	1138±61	63,2±0,5	7,5±0,3	5,7±1,6	1,0±0,1
90	3717±198	1301±41	63,4±0,6	7±0,2	5,8±2,3	0,9±0,1
135	3639±61	1328±27	63,6±0,4	6,6±0,2	5,9±1,1	0,8±0,1
195	3604±122	1190±42	60,5±0,7	5,2±0,2	6,5±1,7	0,7±0,1
270	3701±53	1154±42	61,9±1,9	4,4±0,3	6,2±2,2	0,6±0,1
365	3618±146	1002±33	62,6±0,4	3,9±0,2	6,4±1,8	0,6±0,1

3.5.3. Měření ohybových vlastností

Stanovení ohybových vlastností probíhalo dle ČSN EN ISO 178, což je norma definovaná pro tuhé a polotuhé plasty namáhané ohybem ve tříbodovém uspořádání. [31] Tato zkouška slouží k určení meze pevnosti v ohybu σ_{fm} a modulu pružnosti v ohybu E_f , které jsou odečteny z grafické závislosti mezi napětím a deformací. Zkouška probíhala na přístroji Hounsfield H10KT, viz obr. 3.7. Zkušební tělesa s rozměry 80 x 10 x 4 mm, byla zatěžována uprostřed trnem konstantní rychlostí 2 mm/min. V tab. 3.7 jsou zobrazeny průměrné výsledky měření včetně směrodatných odchylek. Měření ohybových vlastností proběhlo stejně jako u tahové zkoušky před začátkem experimentu a dále po 30, 60, 90, 135, 195, 270 a 365 dnech působení mořského biotopu.

Tab. 3.7 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ohybových vlastností

	E_f [MPa]		σ_{fm} [MPa]	
Doba expirace mořského biotopu [den]	PLA	PLA + 20 % SCG	PLA	PLA + 20 % SCG
0	3066±77	2963±62	101,3±0,9	53,5±0,4
30	3246±165	1857±49	105,4±0,9	21,4±1,4
60	3302±92	1641±84	105,8±1,9	18,0±1,4
90	3353±121	1785±61	104,1±0,5	17,2±0,7
135	3233±51	1764±52	101,6±0,8	15,7±1,1
195	3333±129	1682±77	103,1±0,5	12,5±0,9
270	3282±181	1519±37	104,2±1,1	10,9±0,2
365	3352±144	1504±37	105,2±0,9	10,5±0,7



Obr. 3.7 Přístroj Hounsfield H10KT

Vlevo přístroj Hounsfield H10KT, vpravo detail na trn a vzorek

3.5.4. Měření rázové houževnatosti podle Charpy

Měření rázové houževnatosti probíhalo dle normy ČSN EN ISO 179-1. [32] Kurčení rázové houževnatosti byl použit přístroj Resil Ceast 5.5 s kladivem o nominální energii 5 J, viz obr. 3.8, které dopadalo na užší stranu zkušebního tělesa. Před začátkem měření bylo nutné provést ráz naprázdno, při kterém se zjistí tzv. ztrátová energie, která byla při každém dalším měření automaticky odečtena. Měření probíhalo přeražením těles o rozměrech 80 x 10 x 4 mm bez vrubu, které byly umístěny naležato vodorovně na dvou podpěrách. Rázová houževnatost dle Charpy zkušebního tělesa se vypočítá podle vztahu (1), kde a_{cU} je rázová houževnatost, $E_c [J]$ je energie spotřebovaná k přeražení zkušebního tělesa, $h [mm]$ je tloušťka a $b [mm]$ je šířka vzorku. V tab. 3.8 jsou uvedeny průměrné hodnoty rázových vlastností a jejich směrodatné odchylky pro všechny časy měření.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 [kJ \cdot m^{-2}] \quad (1)$$

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky rázových vlastností dle Charpy

Doba expirace mořského biotopu [den]	$a_{cu}[kJ.m^{-2}]$	
	PLA	PLA + 20 % SCG
0	18,6±1,2	9,2±1,8
30	18,5±1,8	3,1±0,3
60	18,5±1,1	2,8±0,3
90	18,5±1,2	2,7±0,2
135	18,4±1,2	2,5±0,2
195	18,1±0,8	2,2±0,2
270	18,7±0,6	1,9±0,2
365	19,1±1,1	1,7±0,1



Obr. 3.8 Přístroj Resil Ceast 5.5

Vlevo přístroj Resil Ceast 5.5, vpravo, detail kladiva a vzorku při nárazu

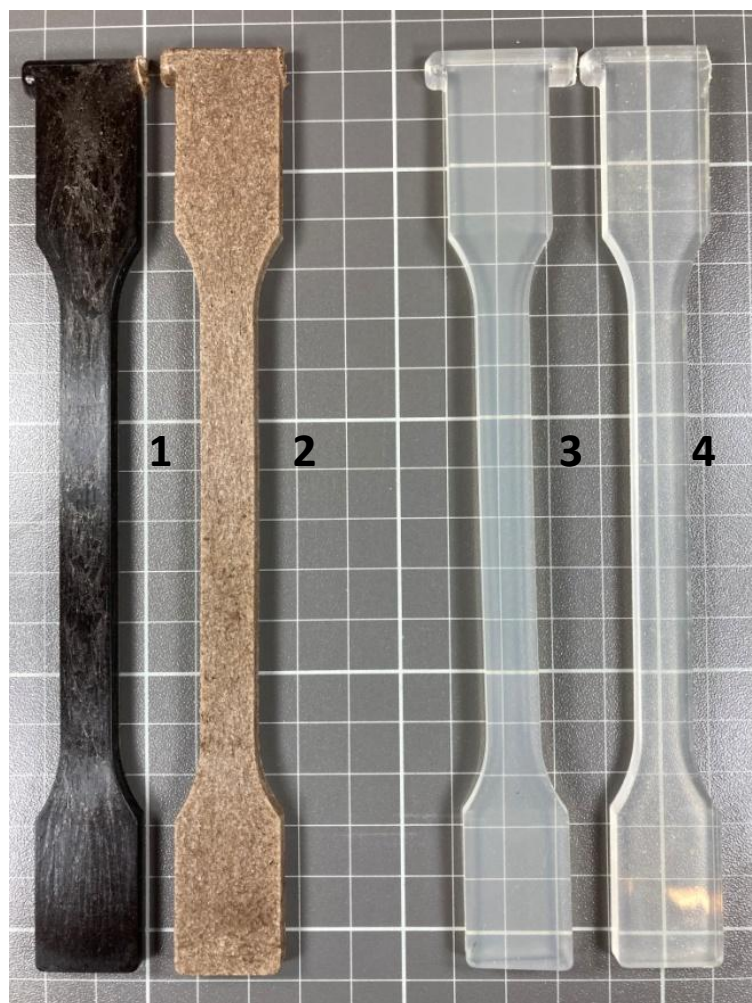
3.5.5. Vizuální hodnocení zkušebních těles

Další možností, jak hodnotit účinek vlivu mořského biotopu na biokompozitní struktury je vizuální hodnocení (viz obr. 3.9).

Vizuální hodnocení bylo provedeno na zkušebních tělesech před ponořením do mořského biotopu a po 365 dnech expirace.

U biokompozitu PLA + 20 % SCG lze pozorovat jasné vzhledové rozdíly. Nejvýraznějším rozdílem je změna barvy a struktury povrchu. Vzorek se před expirací v mořském biotopu vyznačuje sytou tmavě hnědou barvou a kompaktním hladkým povrchem. Oproti tomu vzorek po 365 dnech v mořské vodě má výrazně světlejší barvu, došlo ke zvýraznění plniva a na povrchu vznikaly praskliny, které se zvětšují s časem, viz obr. 3.10.

Naproti tomu neplněný biopolymer PLA nevykazuje výraznější změny po expiraci v mořském biotopu. Jediná okem pozorovatelná změna je ztráta lesku, která je lépe vidět na detailním zobrazení, viz obr. 3.11.



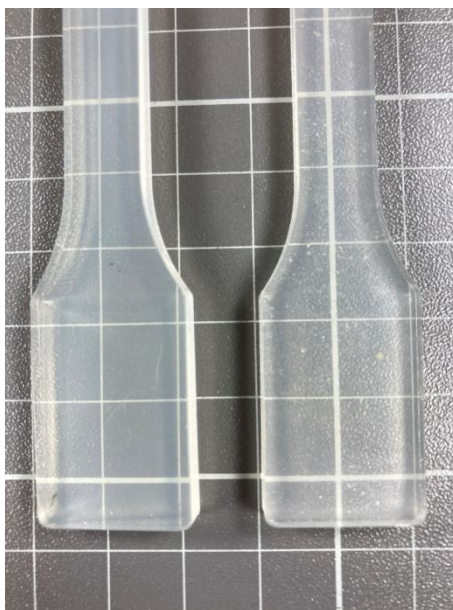
Obr. 3.9 Zkušební vzorky před ponořením do vody a po 365. dnu

1) PLA + 20 % SCG před ponořením do vody, 2) PLA + 20 % SCG po 365 dnech v mořském biotopu, 3) PLA před ponořením do vody, 4) PLA po 365 dnech v mořském biotopu



Obr. 3.10 Detail vzorků PLA + 20 % SCG

Vlevo detail vzorků PLA + 20 % SCG, vpravo detail vzorku PLA + 20 % SCG po 365 v mořském biotopu s viditelnými prasklinami



Obr. 3.11 Detail vzorků PLA

Vlevo PLA před ponořením do vody, vpravo PLA po 365 dnech v mořském biotopu

Pro potvrzení předchozích závěrů bylo provedeno ještě vizuální hodnocení vzorků po 425 dnech bez omytí vzorků. Na obr. 3.12 jsou zobrazeny vzorky před počátkem experimentu a po 425 dnech experimentu. Na vzorcích vystavených mořské vodě lze po vyndání pozorovat zaschlou sůl společně se zelenými řasami.



Obr. 3.12 Zkušební vzorky před ponořením do vody a po 425. dnu oschlé, neumyté

1) PLA + 20 % SCG před ponořením do vody, 2) PLA + 20 % SCG po 425 dnech v mořském biotopu, 3) PLA před ponořením do vody, 4) PLA po 425 dnech v mořském biotopu

Co se týká samotného mořského biotopu, tak zhruba po 90 dnech se v mořském biotopu začaly objevovat zelené a hnědé řasy, viz obr. 3.13. U biotopu se vzorky neplněného biopolymeru PLA převažuje zelené zbarvení. Naopak biotop se vzorky PLA + 20 % SCG má nahnědlou barvu, která je způsobena plnivem, kávovou sedlinou.



Obr. 3.13 Mořský biotop

Vlevo biotop s PLA, vpravo biotop s PLA + 20 % SCG

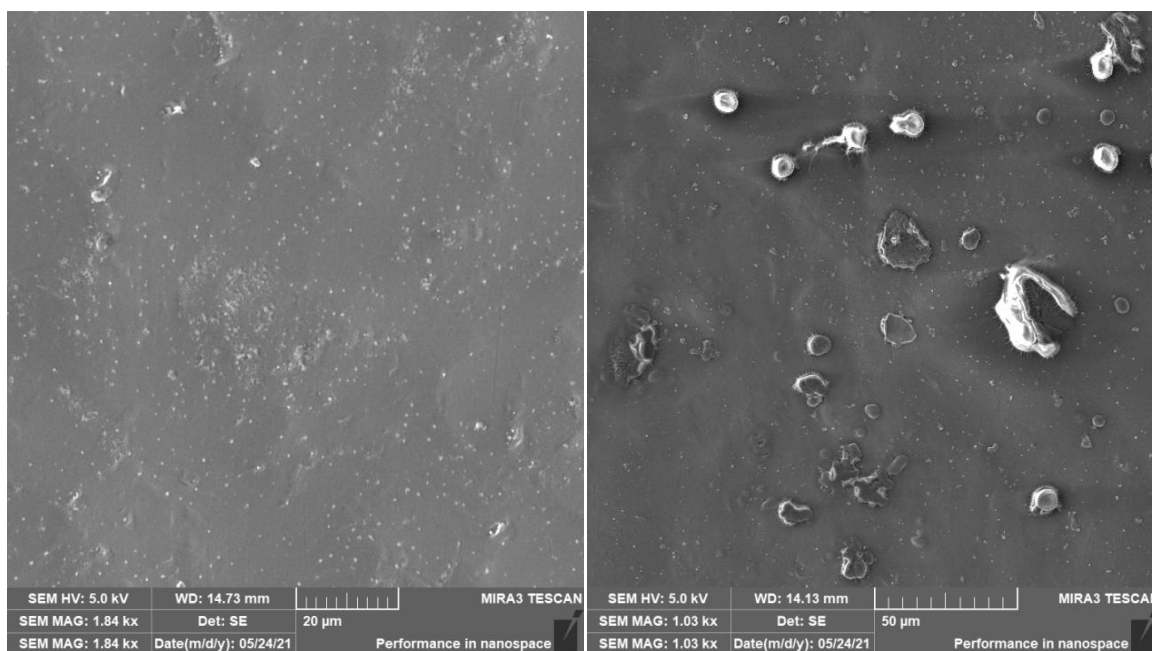
3.5.6. Mikroskopické hodnocení zkušebních těles

Kromě vizuálního hodnocení zkušebních těles bylo provedeno i mikroskopické hodnocení povrchů vzorků.

Povrch biokompozitů byl snímán elektronovým mikroskopem Carl Zeiss Ultra Plus. Analyzované vzorky se umístily na držáky a před snímáním v mikroskopu byly pokoveny platinou o tloušťce 3 nm. Pokovení probíhalo v přístroji Quorum Q150 ES. Po přípravě vzorků byl stojan s držáky umístěn do komory mikroskopu, ve které je při měření vakuum a ve které na vzorek dopadá elektronový paprsek vytvářející obraz.

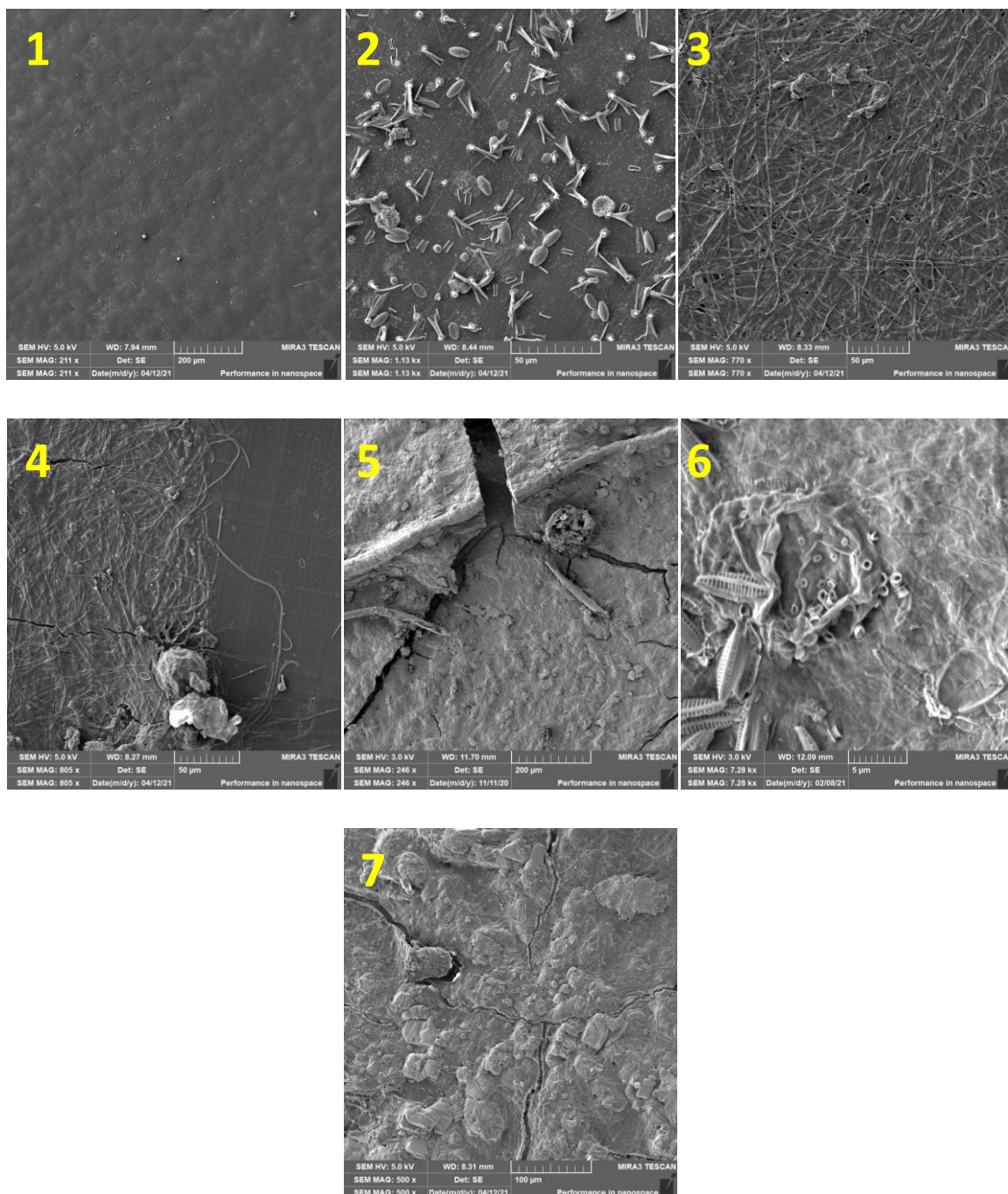
Na obr. 3.14 je ukázán povrch neplněného PLA a kompozitu PLA před ponořením do mořské vody. Ze snímání je patrné, že oba povrchy jsou celistvé bez prasklin. U biokompozitu PLA + 20 % SCG jsou na povrchu patrné částice kávové sedliny.

Na obr. 3. 15 je vidět postupný účinek mořského biotopu. Se zvyšující se dobou expirace dochází u neplněného biopolymeru PLA ke vzniku mikrobuněčných organismů a řas. Na počátku je povrch stále hladký, neporušený. Teprve zhruba po 135 dnech dochází ke vzniku prasklin.



Obr. 3.14 Mikroskopický snímek povrchu vzorků před ponořením do mořské vody (SEM)

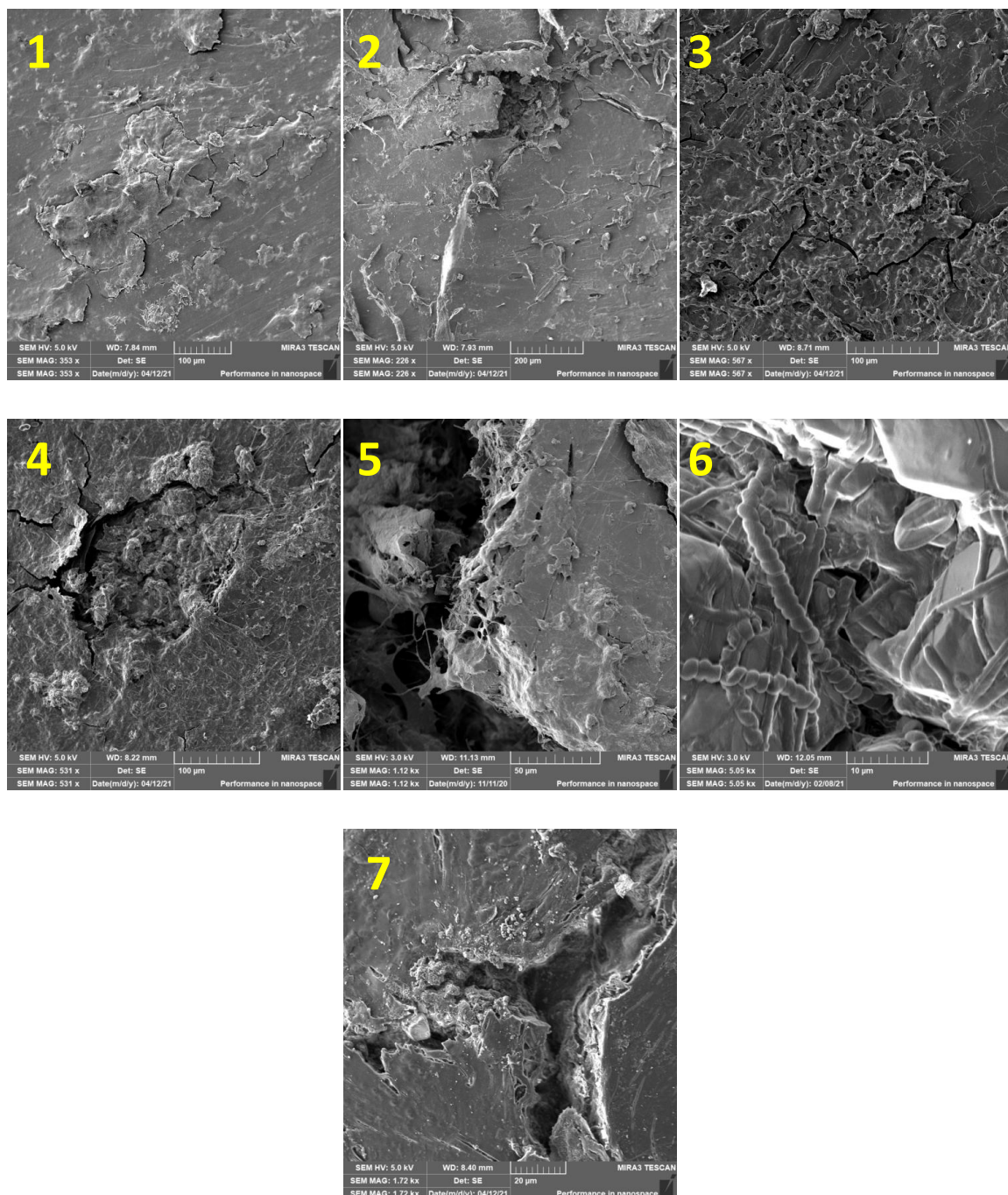
Vlevo biopolymer PLA, vpravo biokompozit PLA + 20 % SCG



Obr. 3.15 Mikroskopický snímek povrchů vzorků neplněné PLA (SEM)

1) PLA po 30 dnech působení mořského biotopu, 2) PLA po 60 dnech působení mořského biotopu, 3) PLA po 90 dnech působení mořského biotopu, 4) PLA po 135 dnech působení mořského biotopu, 5) PLA po 195 dnech působení mořského biotopu, 6) PLA po 270 dnech působení mořského biotopu, 7) PLA po 365 dnech působení mořského biotopu

Naopak u biokompozitu PLA + 20 % SCG se praskliny objevují již od počátku působení mořské vody (od 30. dne). Stejně jako u neplněného PLA, tak i u plněného PLA dochází k vytváření jednobuněčných řas a organismů na povrchu zkušebních těles, viz obr. 3.16.



Obr. 3.16 Mikroskopický snímek povrchů vzorků PLA + 20 % SCG (SEM)

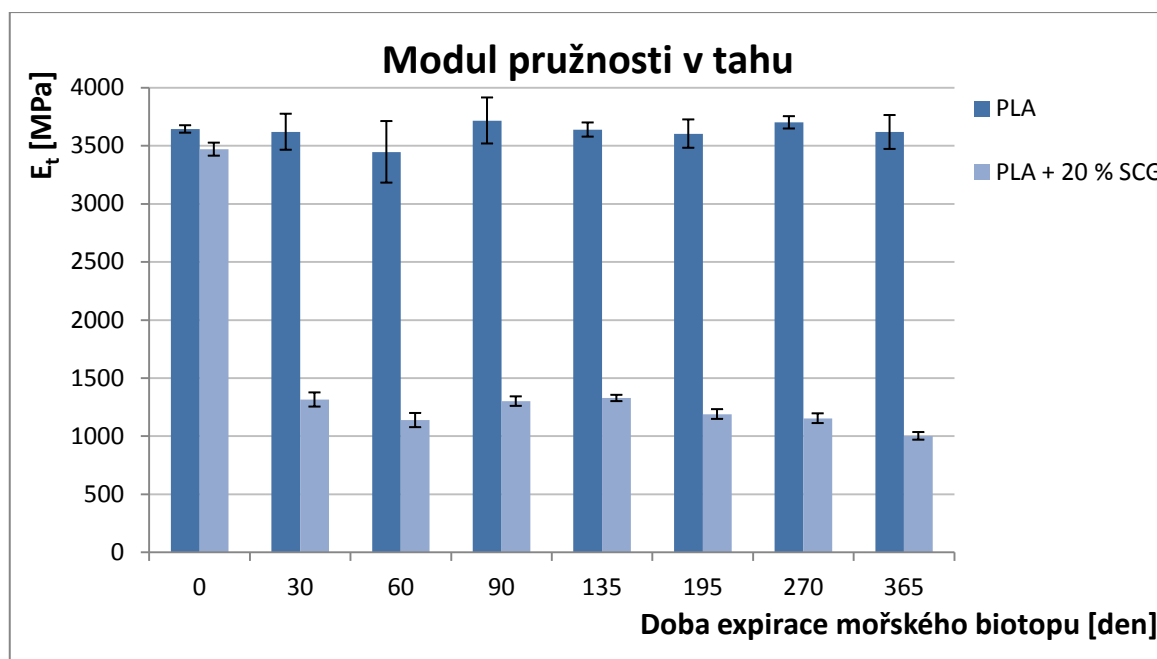
- 1) PLA + 20 % SCG po 30 dnech působení mořského biotopu, 2) PLA + 20 % SCG po 60 dnech působení mořského biotopu, 3) PLA + 20 % SCG po 90 dnech působení mořského biotopu, 4) PLA + 20 % SCG po 135 dnech působení mořského biotopu, 5) PLA + 20 % SCG po 195 dnech působení mořského biotopu, 6) PLA + 20 % SCG po 270 dnech působení mořského biotopu, 7) PLA + 20 % SCG po 365 dnech působení mořského biotopu

4. Vyhodnocení měření

V nadcházející kapitole bude provedeno vyhodnocení naměřených hodnot z jednotlivých provedených měření, zkouška tahem, ohybem, zkouška rázem.

4.1. Vyhodnocení tahových vlastností

Z tahových vlastností byl hodnocen Youngův modul pružnosti. Data z tab. 3.6 jsou zobrazeny na obr. 4.1.



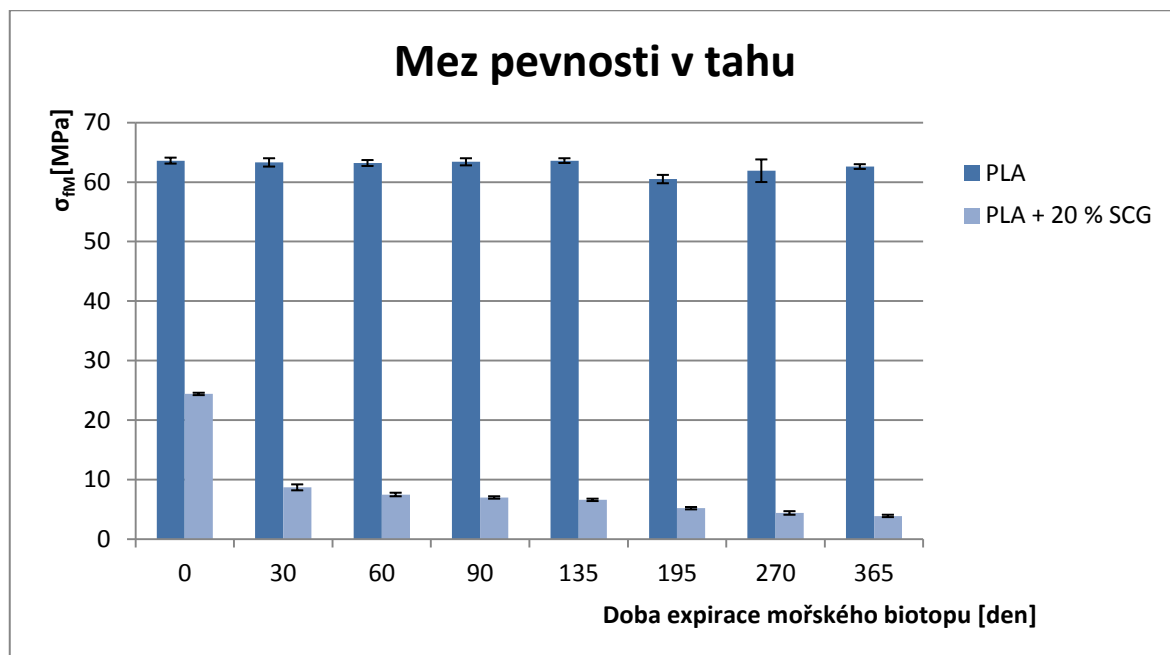
Obr. 4.1 Graf závislosti modulu pružnosti v tahu na době expirace mořského biotopu

Z obrázku 4.1 je patrné, že u biopolymeru PLA nemá doba expirace v mořské vodě téměř žádný vliv. Hodnoty modulu pružnosti v tahu jsou po celou dobu trvání experimentu srovnatelné s hodnotou naměřenou před experimentem.

U biokompozitu PLA + 20 % SCG hodnoty modulu pružnosti v tahu naopak úplně rozdílné. Hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu se mezi 0. a 30. dnem zmenší o 62 % vůči modulu pružnosti v tahu před experimentem. Při následujících měřeních už pokles nebyl tak výrazný, dokonce mezi 60. a 135. dnem došlo k mírnému zvýšení modulu pružnosti. Hodnota před začátkem experimentu a hodnota po 365 dnech klesla o 71 %, což znamená, že hodnota modulu pružnosti v prvních 30 dnech klesne o 62 % následně klesne na konečnou hodnotu už jen o 9 %.

Hodnota modulu pružnosti v tahu PLA + 20 % SCG před experimentem dosahuje 95 % hodnoty modulu pružnosti v tahu PLA. Po skončení experimentu kompozit PLA dosahuje 28 % modulu pružnosti v tahu PLA bez přidané kávové sedliny.

Z tahových vlastností byla dále hodnocena mez pevnosti v ohybu. Data z tab. 3.6 jsou zobrazeny na obr. 4.2.



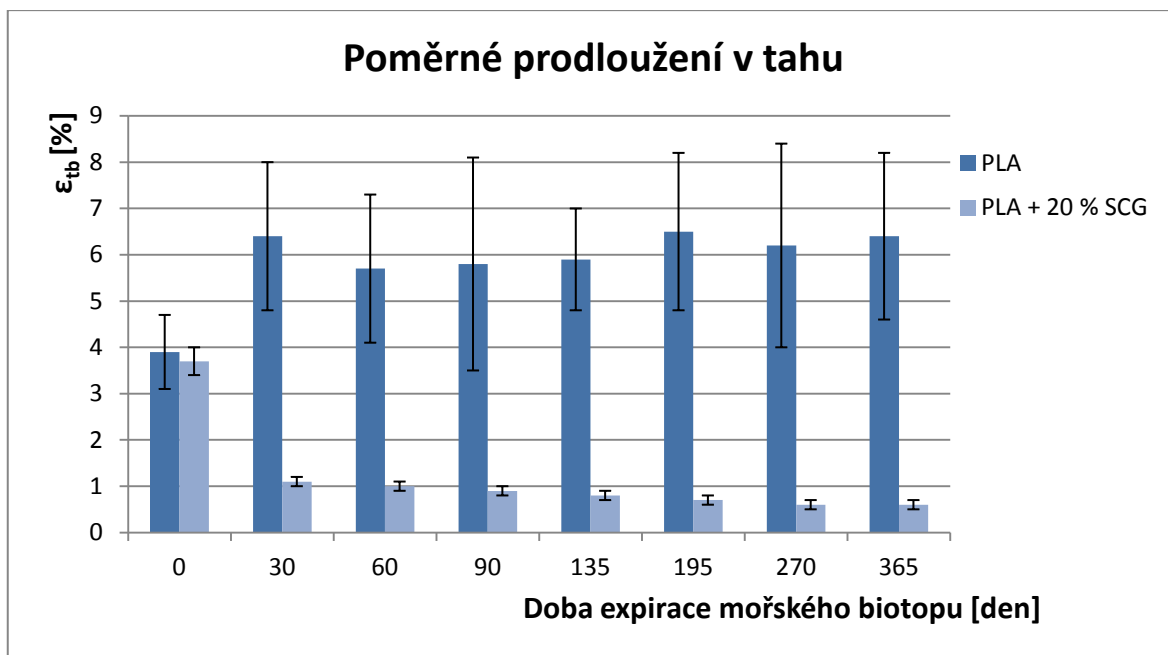
Obr. 4.2 Závislost meze pevnosti v tahu na době expirace mořského biotopu

Na obr. 4.2 je vidět vliv plniva na mez pevnosti v tahu. Už před začátkem experimentu dosahuje biokompozit PLA + 20 % SCG pouze 38 % meze pevnosti v tahu neplněného biopolymeru PLA. Na konci experimentu biokompozit PLA s přidanou kávovou sedlinou dosahoval pouze 6 % hodnoty meze pevnosti v tahu neplněné PLA na konci experimentu.

Hodnoty zobrazené na obr. 4.2 ukazují, že mořský biotop nemá vliv na mez pevnosti v tahu biopolymeru PLA, protože jsou konstantní po celou dobu expirace mořského biotopu včetně měření před vystavením vzorků slané vodě.

Výše zmíněný vliv plniva společně s expirací mořského biotopu výrazně ovlivňují hodnoty meze pevnosti v tahu. Po 30 dnech experimentu klesne mez pevnosti v tahu biokompozitu PLA + 20 % SCG o 64 % oproti hodnotě před expirací mořského biotopu. Na konci experimentu byla hodnota meze pevnosti v tahu o 84 % nižší než hodnota naměřena před počátkem experimentu.

Další z hodnocených tahových vlastností bylo poměrné prodloužení v tahu. Data z tab. 3.6 jsou zobrazeny na obr. 4.3.



Obr. 4.3 Závislost poměrného prodloužení v tahu na době expirace mořského biotopu

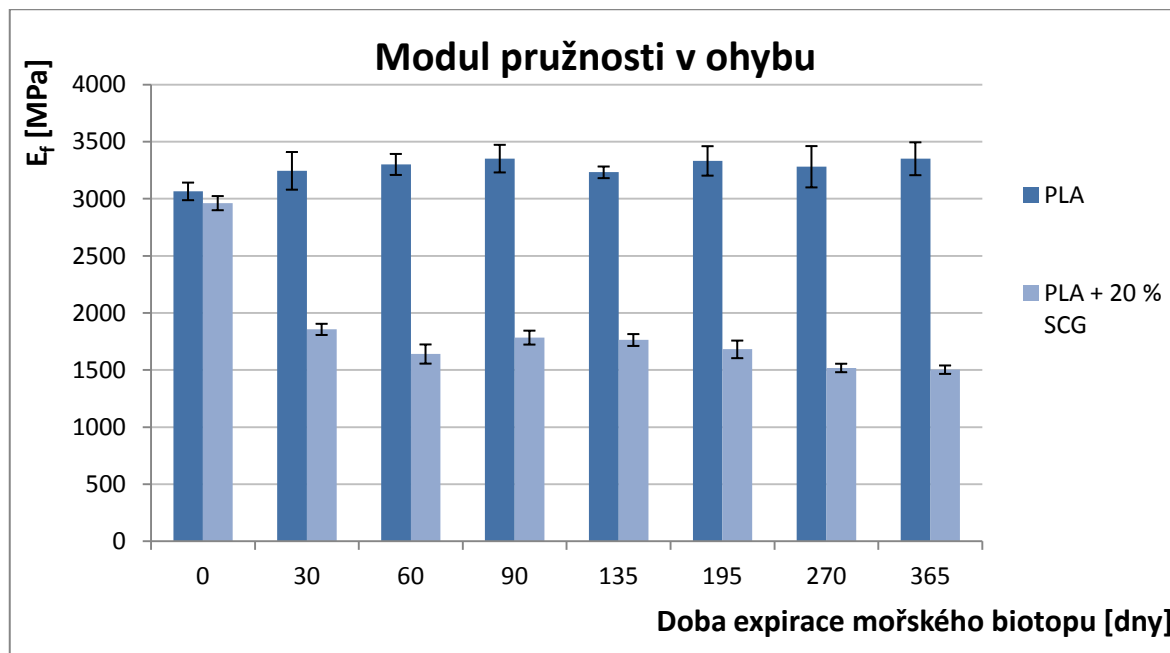
Před začátkem experimentu poměrné prodloužení biokompozitu PLA + 20 % SCG dosahovalo 95 % hodnoty neplněného biopolymeru PLA. Po 365 dnech expirace mořského biotopu hodnota poměrného prodloužení plněného biokompozitu PLA klesla na pouhých 9 % hodnoty poměrného prodloužení neplněného biopolymeru PLA po 365 dnech expirace mořského biotopu.

Z tohoto poklesu lze vidět, jak velký vliv má přidaná kávová sedlina na změnu tahových vlastností (v tomto případě poměrné prodloužení v tahu) v mořském biotopu. Hodnota poměrného prodloužení v tahu biokompozitu PLA + 20 % SCG v prvních 30 dnech klesla o 70 % oproti hodnotě před experimentem. Během celého experimentu pokles mezi 0. a 365. dnem činil 84 % oproti poměrnému prodloužení naměřenému před počátkem experimentu.

Oproti předchozím zkoumaným vlastnostem (modul pružnosti v tahu a mez pevnosti v tahu) lze na obr. 4.3 pozorovat vliv mořského biotopu na změnu vlastností neplněného biopolymeru PLA. Hodnota poměrného prodloužení biopolymeru PLA v prvních 30 dnech vzrostla o 64 % oproti naměřené hodnotě před začátkem experimentu. Se zvyšující se expirací mořského biotopu jsou hodnoty poměrného prodloužení srovnatelné s hodnotou naměřenou ve 30. dnu experimentu.

4.2. Vlastnosti v ohybu

K vyhodnocení modulu pružnosti v ohybu byly využity naměřené hodnoty zobrazeny v tab. 3.7 a jsou zobrazeny na obr. 4.4.



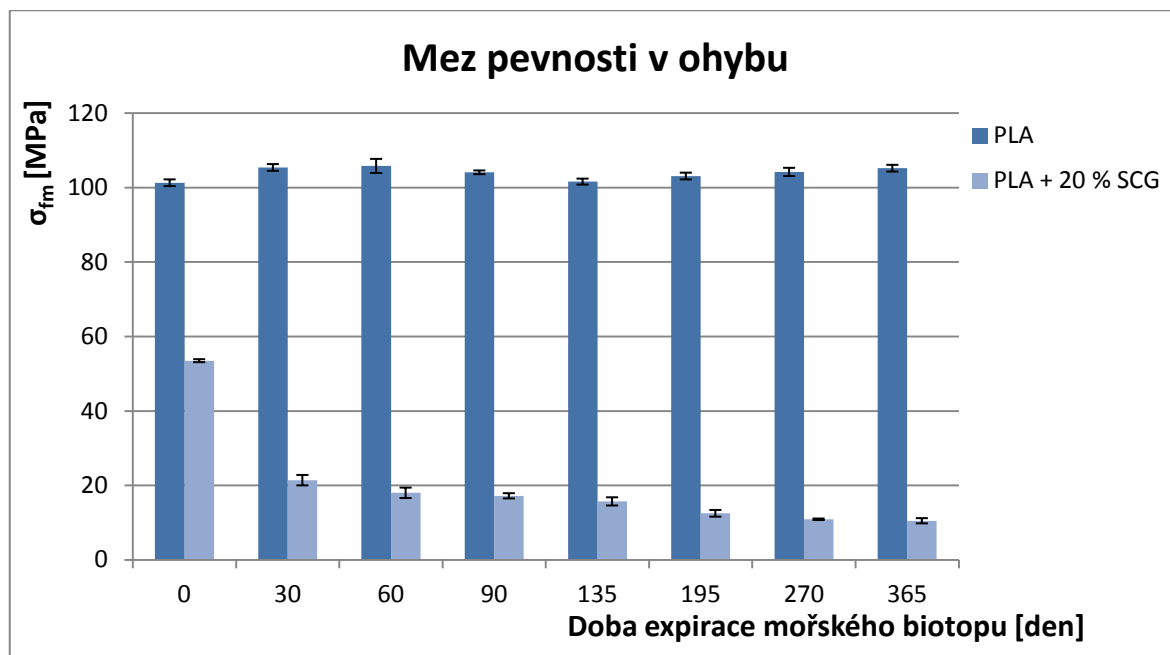
Obr. 4.4 Závislost modulu pružnosti v ohybu na době expirace mořského biotopu

Hodnoty modulu pružnosti v ohybu biopolymeru PLA bez přidané kávové sedliny ukazují, že se s expirací mořské vody nezhoršují. Naopak modul pružnosti v ohybu se po 30 dnech zvýšil o 6 % a mezi 0. a 365. dnem o 9 %.

Biokompozitu PLA s kávovou sedlinou se hodnoty modulu pružnosti v ohybu značně snížily, mezi 0. a 365. dnem modul pružnosti klesl až o 49 %. Největší pokles nastal v prvních 30 dnech, kdy hodnota modulu pružnosti v ohybu klesla o 37 %.

Před experimentem modul pružnosti v ohybu biokompozitu PLA + 20 % SCG dosahuje 97 % hodnoty neplněného biopolymeru PLA. Po 365 dnech v mořském biotopu modul pružnosti v ohybu biokompozitu PLA s kávovou sedlinou dosahuje 45 % hodnoty PLA bez přidaného plniva po 365 dnech v mořském biotopu.

Další z hodnocených ohybových vlastností byla mez pevnosti v ohybu. Graf na obr. 4.5 byl vytvořen podle hodnot zobrazených v tab. 3.7.



Obr. 4.5 Závislost meze pevnosti v ohybu na době expirace mořského biotopu

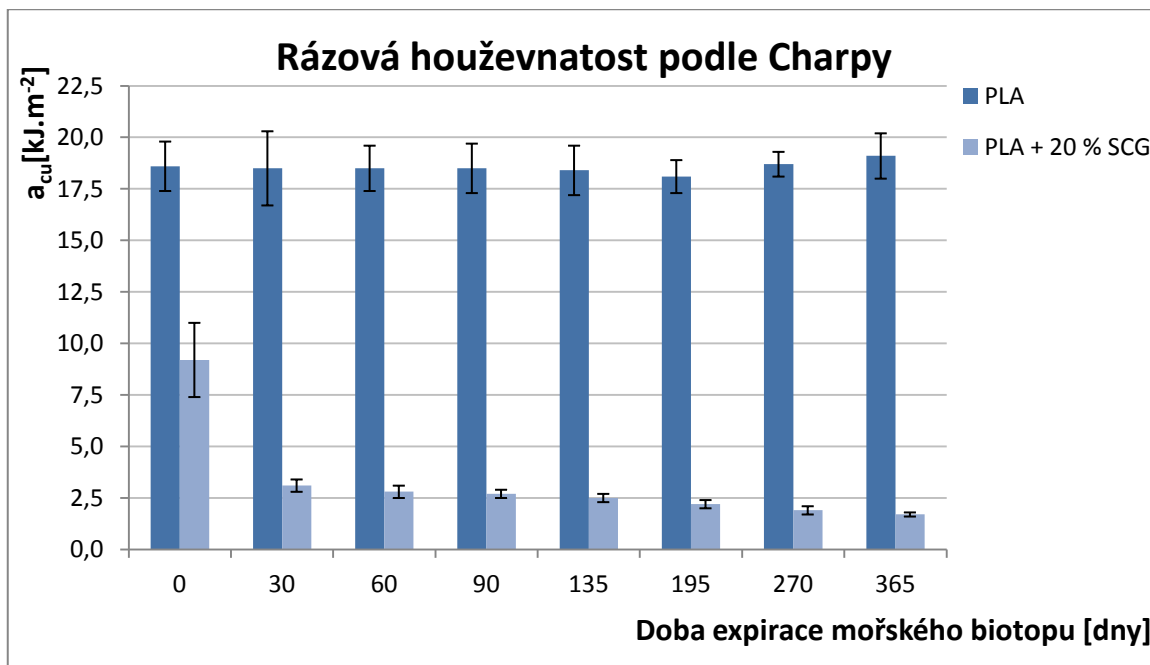
Na obr. 4.5 je na první pohled zřejmý vliv přidaného částicového plniva do biopolymeru PLA. Ještě před začátkem experimentu totiž totiž hodnoty meze pevnosti v ohybu plněného biokompozitu PLA + 20 % SCG dosahovaly 54 % hodnot meze pevnosti neplněného biopolymeru PLA. Po konci experimentu hodnoty meze pevnosti v ohybu dosahovaly pouhých 10 % hodnot naměřených u biopolymeru PLA po konci experimentu.

Stejně jako většinu doposud vyhodnocených mechanických vlastností mořský biotop také neovlivňuje naměřené hodnoty meze pevnosti v ohybu neplněného biopolymeru PLA, což znamená, že po celou dobu expirace mořského biotopu se naměřené hodnoty meze pevnosti v ohybu téměř neliší od hodnoty naměřené před experimentem.

Zcela odlišné hodnoty byly u biopolymeru PLA + 20 % SCG, kde už během prvních 30 dní hodnota meze pevnosti v ohybu klesla o 60 % oproti hodnotě před experimentem. Během pokračování experimentu do 365. dne hodnota klesla ještě o dalších 20 %, tzn. že na konci experimentu byla hodnota meze pevnosti v ohybu o 80 % nižší, než hodnota meze pevnosti v ohybu před počátkem experimentu.

4.3. Rázová houževnatost podle Charpy

Vyhodnocení rázové houževnatosti podle Charpy probíhalo z hodnot zobrazených v tab. 3.8, data jsou graficky zobrazena na obr. 4.6.



Obr. 4.6 Závislost rázové houževnatosti podle Charpy v závislosti na době expirace mořského biotopu

Stejně jako u předchozích hodnocených vlastností u PLA bez přidaného plniva nedochází po 365 dnech v mořském biotopu téměř k žádné změně zkoumaných vlastností. Hodnoty po celou dobu vykazují téměř konstantní charakter, protože během celého experimentu dojde ke zvýšení rázové houževnatosti podle Charpy pouze o 3 %.

Pokles rázové houževnatosti dle Charpy u PLA + 20 % SCG je nejvýraznější ze zkoumaných vlastností biokompozitu. Během prvních 30 dnů experimentu se hodnota rázové houževnatosti dle Charpy sníží o 66 %, celkem se hodnota během experimentu sníží o 81 %. Na rozdíl od modulu pružnosti v tahu a v ohybu nedochází mezi 60. a 135. dnem ke zvýšení hodnot.

Před počátkem experimentu rázová houževnatost dle Charpy PLA + 20 % SCG dosahuje 50 % hodnoty PLA. Na konci experimentu hodnota PLA + 20 % SCG dosahuje pouze 9 % PLA bez plniva.

4.4. Matematický popis působení expirace mořské vody na vybrané vlastnosti

Dalším z výsledků bakalářské práce bylo nalezení grafu závislosti, která by nejlépe aproximovala naměřené výsledky a predikovala následné chování kompozitu v mořském biotopu v delším časovém horizontu, než 365 dní. K vyhodnocování výsledků byl použit volně přístupný program Graph 4.4.2, který je dostupný na Internetu. [33]

Pro nalezení grafické závislosti zvoleného parametru v závislosti na době expirace mořského biotopu byla vybrána vždy jedna z naměřených nebo vypočtených vlastností, popisujících chování při zvoleném způsobu zatížení (tahem, ohybem, rázem). Pro tahové zatížení byl vybrán modul pružnosti v tahu (E_t) a pro tento parametr byla hledána grafická závislost, která by dokázala predikovat hodnoty tohoto parametru i pro čas expirace větší, než je 365 dní. Obdobně u ohybové zkoušky byla hledána grafická závislost pro modul pružnosti v ohybu (E_f). Moduly pružnosti byly vybrány proto, že jsou důležitými materiálovými parametry při konstrukci, vývoji a dimenzování plastových dílů. Na závěr byla hledána i grafická závislost pro rázovou houževnatost dle Charpy v závislosti na době expirace mořského biotopu.

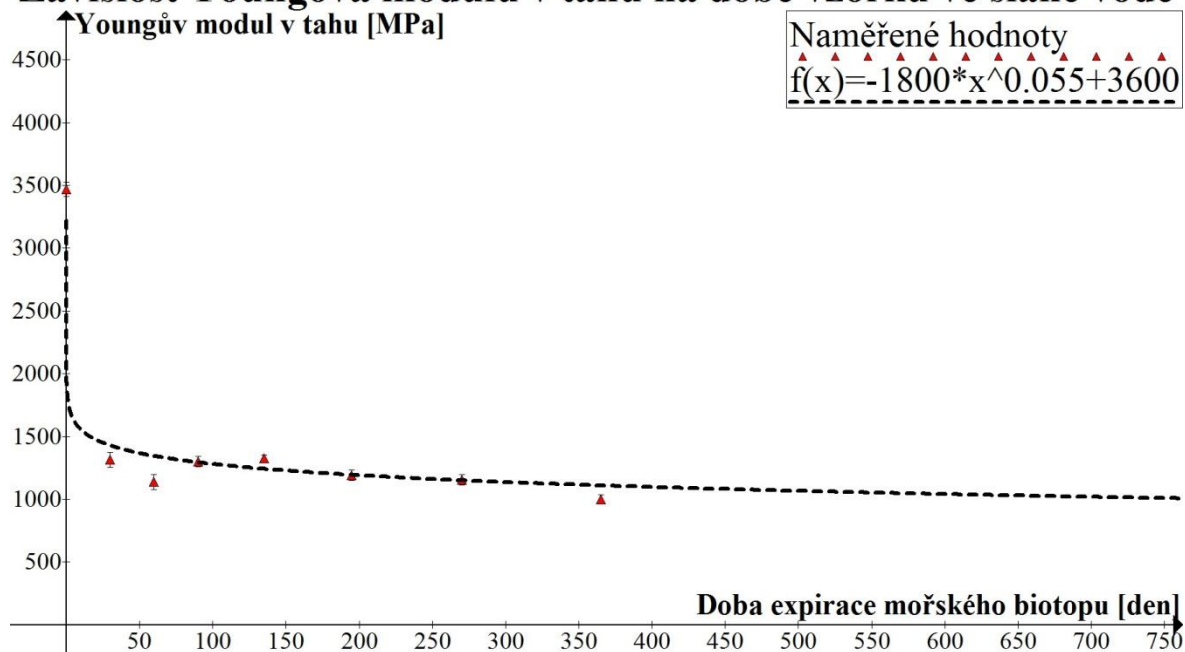
Na obr. 4.7 lze vidět závislost pro modul pružnosti v tahu vycházející ze souboru hodnot z tab. 3.6.

Závislost má předpis:

$$E_t(d) = -1800 * d^{0,055} + 3600$$

kde $E_t(d)$ je závisle proměnná znázorňující Youngův modul v tahu [MPa], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den].

Závislost Youngova modulu v tahu na době vzorku ve slané vodě



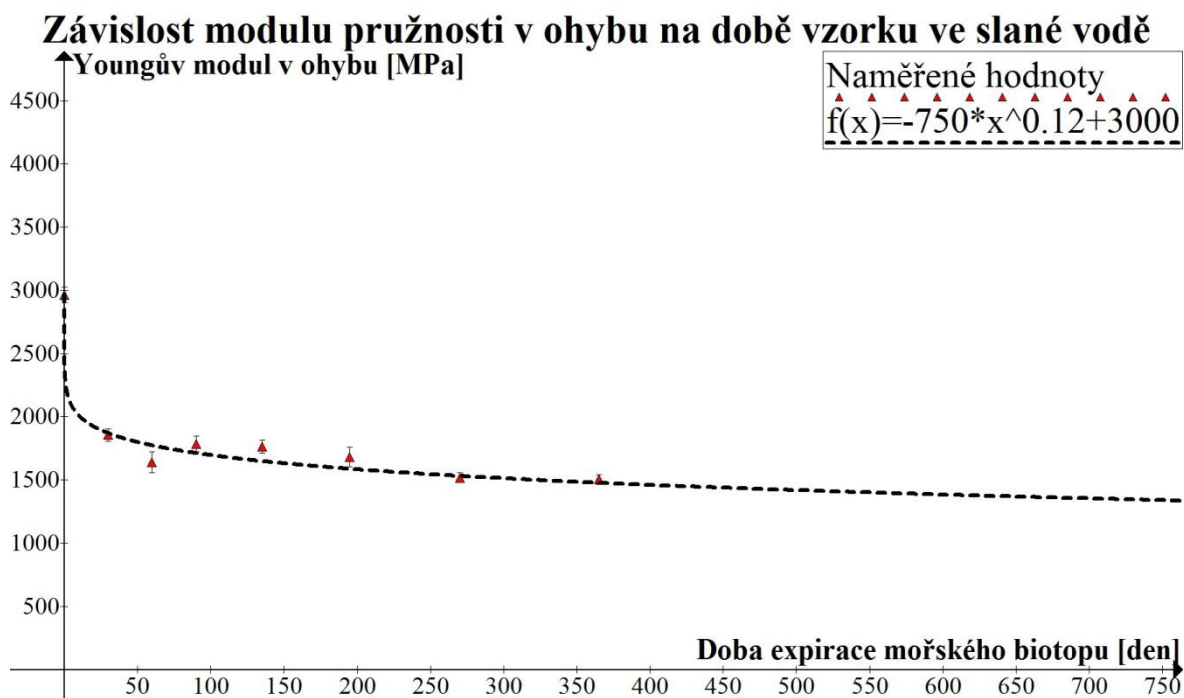
Obr. 4.7 Závislost Youngova modulu na době expirace mořského biotopu

Závislost aproximující modul pružnosti v ohybu je zobrazena na obr. 4.8. Soubor dat, kterými byla proložena grafická závislost, vychází z tab. 3.7.

Závislost má tvar:

$$E_f(d) = -750 * d^{0,12} + 3000$$

kde $E_f(d)$ je závisle proměnná znázorňující modul pružnosti v ohybu [MPa], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den].



Obr. 4.8 Závislost modulu pružnosti v ohybu na době vzorku ve slané vodě

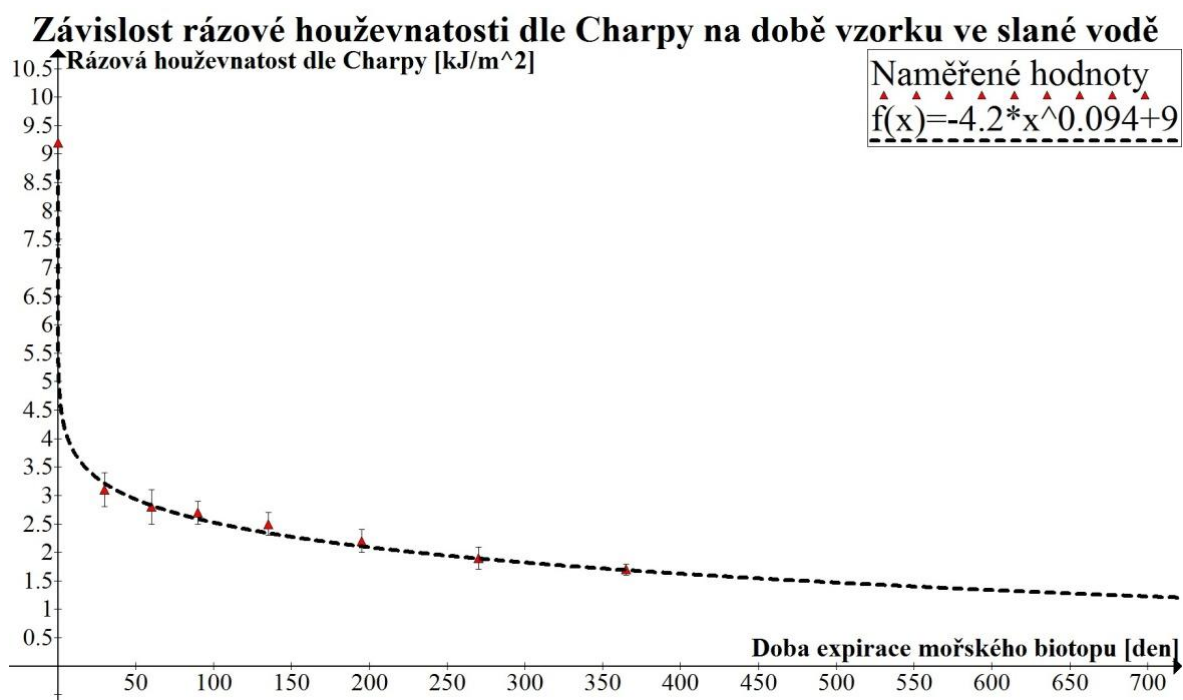
Předpis závislost zobrazující chování rázové houževnatosti podle Charpy vychází z naměřených hodnot v tab. 3.8. Na obr 4.9 je zobrazena grafická závislost aproximující posloupnost naměřených hodnot.

Předpis funkce zobrazující rázovou houževnatost podle Charpy má tvar:

$$a_{cU}(d) = -4,2 * d^{0,094} + 9$$

kde $a_{cU}(d)$ je závisle proměnná znázorňující rázovou houževnatost dle Charpy [kJ.m^{-2}], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den].

Na rozdíl od předchozích zkoumaných vlastností kompozitu, u rázové houževnatosti dle Charpy nedochází mezi 60. a 135. dnem ke zlepšení vlastností, proto je na obr. 4.6 vidět, že výše uvedená závislost velmi dobře zobrazuje chování kompozitu.



Obr. 4.9 Závislost rázové houževnatosti dle Charpy na době vzorku ve slané vodě

5. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo naměřit, vyhodnotit a porovnat změny mechanických vlastností a vizuální změny u biopolymeru PLA a biokompozitu PLA s přidanou kávovou sedlinou pod účinky dlouhodobého působení mořského biotopu.

Bakalářská práce se skládá z teoretické a experimentální části. V teoretické části je uveden popis kompozitů, plastů, kyseliny polymléčné a mořského biotopu. V experimentální části jsou popsány použité materiály, dále jsou popsána speciální zařízení pro výrobu zkušebních těles a provedení vlastních zkoušek (tahová, ohybová, rázem) včetně jejich vyhodnocení.

U biopolymeru PLA nedochází vlivem působení mořského biotopu ke ztrátě vlastností. Dokonce při měření poměrného prodloužení v tahu došlo ke zvýšení naměřených hodnot o 64 % oproti hodnotě naměřené před experimentem. Jediným pozorovatelným projevem degradace biopolymeru PLA vystavenému mořskému biotopu byla ztráta lesku.

Při použití odpadní suroviny, kávové sedliny, a vlivem dlouhodobého působení mořského biotopu se změny mechanických vlastností projeví výrazným poklesem.

Nejdříve byly hodnoceny tahové vlastnosti biokompozitu PLA + 20 % SCG. První z těchto vlastností byl hodnocen modul pružnosti v tahu. Hodnota modulu pružnosti v tahu během experimentu klesla o 71 % oproti hodnotě naměřené před experimentem. Další hodnocenou tahovou vlastností byla mez pevnosti v tahu, u které byl zaznamenán ještě výraznější pokles než u modulu pružnosti v tahu. Hodnota meze pevnosti v tahu klesla o 84 % oproti hodnotě před experimentem. Poslední hodnocenou tahovou vlastností bylo poměrné prodloužení v tahu, u které hodnoty poklesly o 84 % oproti hodnotě naměřené před experimentem.

Další z hodnocených mechanických vlastností biokompozitu PLA s přidanou kávovou sedlinou byly ohybové vlastnosti. Z ohybových vlastností byly měřeny a hodnoceny modul pružnosti v ohybu a mez pevnosti v ohybu. Hodnota modulu pružnosti v ohybu za dobu experimentu klesla o 49 % oproti hodnotě naměřené před experimentem. Mez pevnosti v ohybu vlivem expirace mořského biotopu klesla dokonce o 80 % oproti hodnotě naměřené před experimentem.

Poslední měřenou a hodnocenou vlastností byla rázová houževnatost podle Charpy, u které byl zaznamenán pokles o 81 % oproti hodnotě rázové houževnatosti dle Charpy naměřené před experimentem.

Součástí experimentální části bylo hledání matematického popisu dlouhodobého působení expirace mořské vody na vybrané vlastnosti. Závislost Youngova modulu na době expirace

mořského biotopu má tvar $E_t(d) = -1800 * d^{0,055} + 3600$, kde $E_t(d)$ je závisle proměnná znázorňující Youngův modul v tahu [MPa], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den]. Závislost modulu pružnosti v ohybu na době expirace mořského biotopu byla nalezena ve tvaru $E_f(d) = -750 * d^{0,12} + 3000$, kde $E_f(d)$ je závisle proměnná znázorňující modul pružnosti v ohybu [MPa], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den]. Pro závislost rázové houževnatosti dle Charpy na době expirace mořského biotopu byl nalezen matematický popis ve tvaru $a_{CU}(d) = -4,2 * d^{0,094} + 9$, kde $a_{CU}(d)$ je závisle proměnná znázorňující rázovou houževnatost dle Charpy [kJ.m⁻²], d je nezávisle proměnná znázorňující dobu expirace mořského biotopu [den].

V závěru bych doporučil, věnovat se i nadále degradaci biokompozitů v dalších studiích. Nemusí být nutně studována PLA s kávovou sedlinou, ale místo PLA může být práce zaměřena na jinou matici např. PGA nebo PHBV, na jiné plnivo vyrobené z odpadu jako jsou třeba rýžové slupky. Dále je možné změnit prostředí mořského biotopu např. za kompost či jiné přirozené prostředí nebo jen prodloužit dobu expirace mořského biotopu pro potvrzení nebo vyvrácení predikce chování biokompozitu, případně zvolit častější měření mechanických vlastností pro zpřesnění predikce chování biokompozitu.

6. Použitá literatura

- [1] PILLA, Srikanth, ed. *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications: Pilla/Handbook* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011 [vid. 2021-02-27]. ISBN 978-1-118-20369-9. Dostupné z: doi:10.1002/9781118203699
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] UMI FS ČVUT. *Kompozitní materiály* [online]. B.m.: Ústav materiálového inženýrství. léto 2021. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf
- [4] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. B.m.: Code Creator, s.r.o., 2015 [vid. 2021-03-09]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [5] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [6] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. B.m.: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [7] LENFELD, Petr, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, Luboš BĚHÁLEK a Jiří HABR. Effect of Radiation Crosslinking and Surface Modification of Cellulose Fibers on Properties and Characterization of Biopolymer Composites. *Polymers* [online]. 2020, **12**(12), 3006. Dostupné z: doi:10.3390/polym12123006
- [8] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, PLA biodegradable polymers, 17–46. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.04.003
- [9] VIDA, Mikuláš. Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidů a PLA [online]. 2014 [vid. 2021-03-04]. Dostupné z: <http://dspace.lib.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/31180>
- [10] BENTZ, Kyle. Synthesis and Characterization of Linear and Branched Polylactic Acid for Use in Food Packaging Applications. *Master's Theses* [online]. 2011. Dostupné z: doi:10.15368/theses.2011.134
- [11] CASTRO-AGUIRRE, E., F. IÑIGUEZ-FRANCO, H. SAMSUDIN, X. FANG a R. AURAS. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, PLA biodegradable polymers, 333–366. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.03.010
- [12] ROGERS, Tony. *Everything You Need To Know About Polylactic Acid (PLA)* [online]. [vid. 2021-03-08]. Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-polylactic-acid-pla-prototypes>

- [13] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEX, Ernest GONDÁR a Viera KHUNOVA. *Polymérne konštrukčné materiály* [online]. 1. vydání. Žilina: EDIS-vydavateľstvo, 2012 [vid. 2021-02-26]. ISBN 978-80-554-0505-6. Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMER-Po-RECENZII.pdf>
- [14] SHARMA, Hemraj. A Detail Chemistry of Coffee and Its Analysis. *Coffee - Production and Research* [online]. 2020 [vid. 2021-03-16]. Dostupné z: [doi:10.5772/intechopen.91725](https://doi.org/10.5772/intechopen.91725)
- [15] HAAKEN, Marc ten. The basics of roasting coffee beans. *Hans Tietema* [online]. 1. květen 2020 [vid. 2021-04-26]. Dostupné z: <http://www.hanstietema.nl/the-basics-of-roasting-coffee-beans/>
- [16] CANAVARRO, Vasco José Guimarães. *Coffe Power Reused as a Composite Material. A Step in the Right Direction* [online]. B.m., 2016 [vid. 2021-03-29]. b.n. Dostupné z: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/87454>
- [17] Global coffee consumption, 2020/21. *Statista* [online]. [vid. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/292595/global-coffee-consumption/>
- [18] 16 Creative Uses for Used Coffee Grounds. *Healthline* [online]. 12. duben 2018 [vid. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.healthline.com/nutrition/uses-for-coffee-grounds>
- [19] Wound Up - Coffee Filament. *EU3dfuel* [online]. [vid. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://eu.3dfuel.com/products/wound-coffee-filled-filament>
- [20] *Waste Atlas - Interactive map with visualized waste management data* [online]. [vid. 2021-03-09]. Dostupné z: <http://www.atlas.d-waste.com/>
- [21] GEWERT, Berit, Merle M. PLASSMANN a Matthew MACLEOD. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2015, **17**(9), 1513–1521. Dostupné z: [doi:10.1039/C5EM00207A](https://doi.org/10.1039/C5EM00207A)
- [22] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Processing and Products*. 1st edition. B.m.: William Andrew, 2014.
- [23] Základy ekologie vodního prostředí. *Oddělení Péče o krajinu na Zemědělské fakultě Jihočeské Univerzity* [online]. [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: <http://pece.zf.jcu.cz/docs/prednasky/Ekologie-II-d463c3b7e7.pdf>
- [24] HOEGH-GULDBERG, Ove, Rongshuo CAI, Elvira S. POLOCZANSKA, Peter G. BREWER, Svein SUNDBY, Karim HILMI, Victoria J. FABRY, Sukgeun JUNG, William SKIRVING, Dáithí A. STONE, Michael T. BURROWS, Johann BELL, Long CAO, Simon DONNER, C. Mark EAKIN, Arne EIDE, Benjamin S. HALPERN, Charles R. MCCLAIN, Mary I. O'CONNOR, Camille PARMESAN, R. Ian PERRY, Anthony J. RICHARDSON, Christopher J. BROWN, David SCHOEMAN, Sergio R. SIGNORINI, William J. SYDEMAN, Rui ZHANG, Ruben VAN HOOIDONK a Stewart M. MCKINNELL. *The Ocean* [online]. B.m.:

- Cambridge University Press, 2014 [vid. 2021-03-18]. ISBN 978-1-107-05816-3. Dostupné z: <https://munin.uit.no/handle/10037/6969>
- [25] MONTGOMERY, R. B. Water characteristics of Atlantic Ocean and of world ocean. *Deep Sea Research (1953)* [online]. 1958, **5**(2), 134–148. ISSN 0146-6313. Dostupné z: doi:10.1016/0146-6313(58)90004-2
- [26] *Materiálový list PLA Ingeo™ Biopolymer 3001D* [online]. 27. duben 2021. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_.pdf?la=en
- [27] Uhličitanová tvrdost (alkalinita) akvariijní vody - tohle je dobré vědět. *Akvaportál* [online]. 24. únor 2018 [vid. 2021-05-19]. Dostupné z: <http://www.akvaportal.cz/2018/02/24/uhlicitanova-tvrdost-akvarijsni-vody/>
- [28] AQUA-SHOP.CZ. Co je ORP vody. *aqua-shop.cz* [online]. [vid. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://www.aqua-shop.cz/co-je-to-orp/>
- [29] ČSN EN ISO 294-1. *Plasty - Vstřikování zkušebních těles z termoplastů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní služebnictví. Třídící znak 640210.
- [30] ČSN EN ISO 257-1,2. *Plasty - stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní služebnictví. Třídící znak 640404.
- [31] ČSN EN ISO 178. *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní služebnictví. Třídící znak 640407.
- [32] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní služebnictví. Třídící znak 640412.
- [33] *Download / Graph* [online]. [vid. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://www.padowan.dk/download/>